

Institut für Reaktorwerkstoffe
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen - e. V.

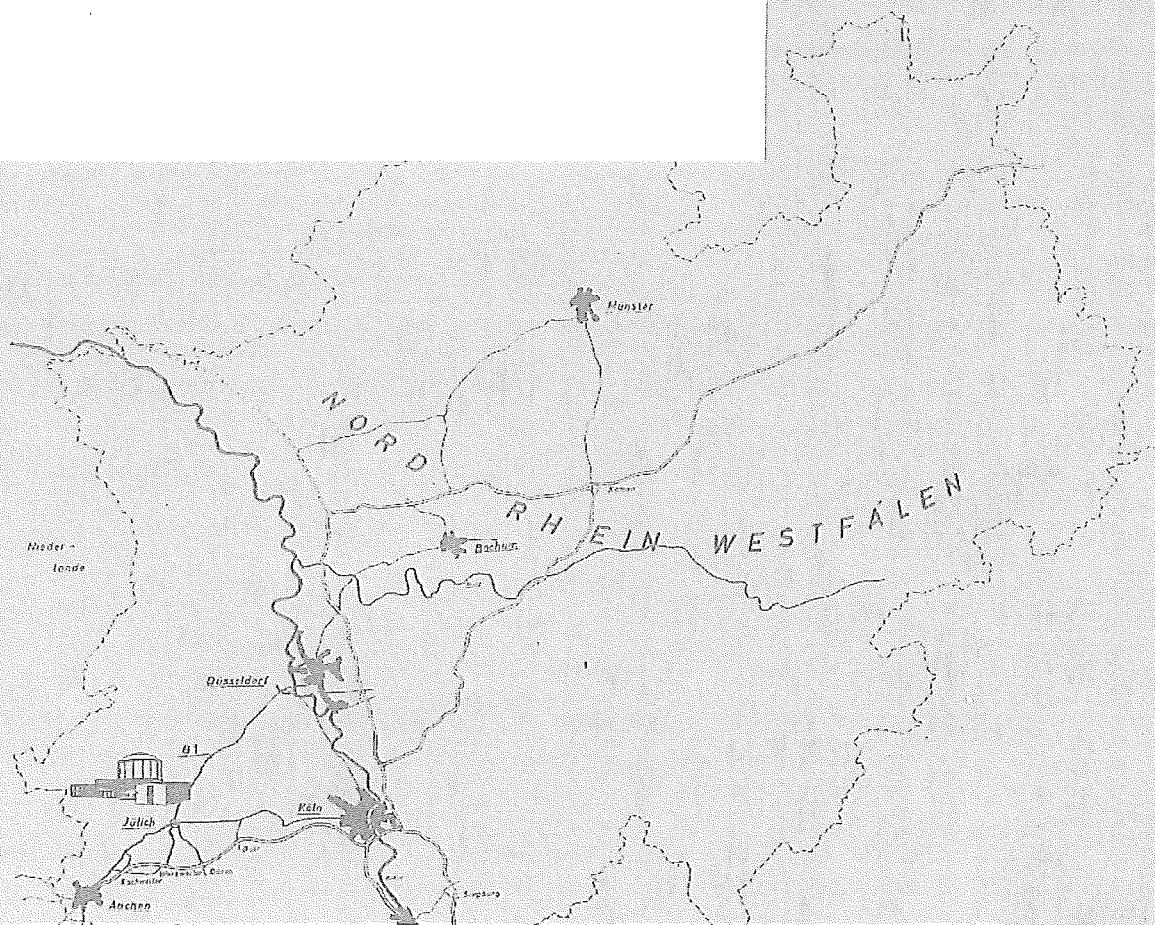
Physikalisch-chemische Analysenmethoden
zur Untersuchung von
Reaktormaterialien und Kernbrennstoffen

von
H. Nickel

JüI - 216 - RW

Januar 1965

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 216
Institut für Reaktorwerkstoffe Jü1 - 216 - RW

Dok.: REACTOR MATERIALS
 REACTOR FUELS
 PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

DK: 621.039.531.54 - 54.06

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

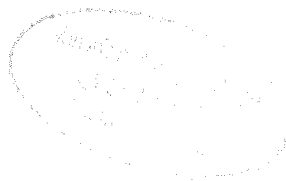
**Physikalisch-chemische Analysenmethoden
zur Untersuchung von
Reaktormaterialien und Kernbrennstoffen**

von

H. Nickel

Physikalisch-chemische Analysenmethoden
zur Untersuchung von
Reaktormaterialien und Kernbrennstoffen

von
H. Nickel



Zf. 49530
Zentralbibliothek

1. The first part of the paper is devoted to the study of the

properties of the function

$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$

and

the function

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

=====

1. EINLEITUNG	4
2. DIE AKTIVIERUNGSANALYSE	6
2.1 Wesen und Möglichkeiten der Aktivierungsanalyse	6
2.2 Die Bestimmung von Sauerstoff in Stahl mit 14,5 MeV-Neutronen als Beispiel	7
2.21 Mögliche Kernreaktionen zur aktivierungsanalytischen Sauerstoffbestimmung	7
2.211 Die (t,n)-Reaktion des O^{16}	8
2.212 Die (n,p)-Reaktion des O^{16}	15
2.22 Der Neutronengenerator	16
2.221 Bestimmung des Neutronenflusses	18
2.222 Abschirmungsberechnungen	20
2.223 Bestimmung der N^{16} -Aktivität über die hochenergetischen γ -Quanten	22
2.23 Bestrahlungsversuche an verschiedenen oxidhaltigen Eisenpreßlingen	27
2.24 Die Aktivierung von Stahlproben	32
3. DIE SAUERSTOFFANALYSE DURCH HEISSEXTRAKTION	35
3.1 Das Wesen der Heißeextraktionsverfahren	35
3.2 Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Urancarbiden durch Heißeextraktion als Beispiel	35
3.21 Die Bedeutung des Sauerstoffeinflusses für die Beständigkeit von Urancarbiden	36
3.22 Versuchsbedingungen	39
3.23 Thermodynamische Betrachtungen	39
3.24 Der Einfluß der Badzusammensetzung, der Entgastemperaturen und der Korngröße der UC-Matrix auf die Sauerstoffwerte	42
3.241 Ergebnisse bei der Argon-Trägergasmethode	42
3.242 Ergebnisse bei der Vakuumheißeextraktionsmethode	44
3.25 Der Einfluß von Graphitausscheidungen in den Metallbädern auf das Sauerstoffergebnis	46
4. DIE EMISSIONSSPEKTRALANALYSE	52
4.1 Wesen und Möglichkeiten der Spektralanalyse	52
4.2 Thermochemische Reaktionen in borhaltigen Graphitelektroden	53
4.21 Versuchsbedingungen	54
4.211 Probenbereitung	54

4.212	Spektrographische Ausrüstung und Anregungsbedingungen	54
4.213	Die Identifizierung der Reaktionsprodukte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen	55
4.22	Thermodynamische Berechnungen	55
4.23	Das Hochtemperaturverhalten verschiedener Borverbindungen in Graphitanoden	60
4.24	Die Thermochemie B_2O_3 -haltiger Graphitpreßlinge in verschiedenem Arbeitsgas	64
4.25	Die Borcarbidbildung als Funktion der Stromstärke	68
4.26	Die Beeinflussung der spektroskopischen Ergebnisse durch den thermochemischen Reaktionsmechanismus	70
4.3	Thermochemische Reaktionen in eisenhaltigen Graphitanoden	73
4.31	Identifizierung der eisenhaltigen Reaktionsprodukte	74
4.32	Thermochemische Ergebnisse	75
4.4	Temperaturmessungen an Anodenpreßlingen	78
4.5	Die Untersuchung des Verdampfungsverhaltens von Eisen aus Graphitelektroden mit Hilfe von Fe^{59}	80
4.51	Versuchsbedingungen	81
4.511	Probenbereitung der markierten Preßelektroden	81
4.512	Registrierung der Fe^{59} -Verteilung	82
4.52	Die Fe^{59} -Verteilung in den Graphitpreßlingen und auf den Gegenelektroden nach dem Abbrand	82
4.521	Der Einfluß der Kathodenform	82
4.522	Der Einfluß der Abbrandzeit	87
4.523	Kathodische Schaltung der markierten Preßlinge und Einfluß der Strömungsrichtung des Arbeitsgases	89
4.6	Die Untersuchung des Verdampfungsverhaltens von Eisen aus borhaltigen Graphitpreßlingen mit Hilfe von Fe^{59}	90
4.61	Die Fe^{59} -Verteilung in den borhaltigen Graphitpreßlingen und auf den Gegenelektroden nach dem Abbrand	90
4.611	Der Einfluß der Abbrandzeit	90
4.612	Die Fe^{59} -Verteilung in Preßlingen, die beim Abbrand von einer Graphithülle umgeben waren	95
4.613	Der Einfluß der Kathodenform	95
4.7	Das thermische Verhalten von B_4C in Graphitanoden	97
5.	DIE RÖNTGENSPEKTRALANALYSE	103
5.1	Wesen und Möglichkeiten der Röntgenfluoreszenzanalyse	103
5.2	Die röntgenfluoreszenzspektrometrische Analyse oxidischer Systeme (Cer-Titanate) als Beispiel	104
5.21	Die relative Intensität als Funktion der Konzentration	105

5.211 Das Pulververfahren	106
5.212 Das Boraxaufschlußverfahren	108
5.213 Ergebnisse und Fehlerbetrachtung	111
6. DIE ELEKTRONENSTRAHLMIKROANALYSE	115
6.1 Grundlagen der Elektronenstrahlmikroanalyse	115
6.2 Materialuntersuchungen mit einer Elektronenstrahl- mikrosonde	117
6.21 Rasteraufnahmen und Empfindlichkeitsmessungen	119
6.22 Linescannings mit Elementanalysen	125
7. ZUSAMMENFASSUNG	130
8. LITERATURÜBERSICHT	133

1. EINLEITUNG

Die klassische chemische Analyse wurde in den letzten Jahrzehnten vielfach durch physikalische oder physikalisch-chemische Verfahren abgelöst bzw. ergänzt. Der Grund dafür liegt in erster Linie darin, daß wegen der hohen Reinheitsforderungen an verschiedene Sonderwerkstoffe der modernen Technik nach empfindlichen, genauen und auch schnellen Analysenmethoden gesucht werden mußte, da die herkömmlichen Verfahren diesen Ansprüchen nicht gerecht wurden.

In Materialien des Raketenbaues müssen beispielsweise Verunreinigungskonzentrationen im ppm-Bereich analysierbar sein.

Das einwandfreie Arbeiten von Halbleitern wird bereits durch Fremdstoffe in Konzentrationen von 10^{-3} ppm oder weniger beeinflusst, so daß man die Bestimmung von Störelementen bis zu 10^{-6} ppm anstrebt.

Die Reinheitstoleranzen für Reaktorwerkstoffe werden im wesentlichen durch die Neutronenabsorption der verunreinigenden Nuklide bestimmt. Im allgemeinen gilt, daß hier Spuren im ppm-Bereich nicht stören. Eine Ausnahme bilden u.a. B, Sm, Eu, Gd, Dy, deren Einfangquerschnitt für Neutronen besonders hoch liegt. Die genannten Seltenen Erden dürfen z.B. bei einigen Reaktorgraphitsorten nur Grenzkonzentrationen von etwa 10^{-3} ppm je Element aufweisen.

Die Güte eines Reaktormaterials wird aber nicht nur durch den Verunreinigungsgrad bestimmt, sondern auch durch seinen Gehalt an Legierungselementen und durch die Kristallstruktur. Von ihnen hängen die Strahlenbeständigkeit und andere physikalische, aber auch chemische und technologische Eigenschaften ab.

Zur quantitativen Bestimmung der zulässigen Mikro- bzw. Submikromengen an Verunreinigungen einerseits und der hohen Elementkonzentrationen in Festkörpern andererseits bedient man sich heute u.a. der Aktivierungsanalyse, der Heißeextraktionsverfahren, der Emissionsspektralanalyse, der Röntgendiffraktometrie, der Röntgenfluoreszenzspektroskopie sowie der Elektronenstrahlmikroanalyse.

In der vorliegenden Arbeit sollten diese Verfahren auf ihre Anwendungsmöglichkeit zu Untersuchungen an Feststoffen, die in der Reaktortechnik eine Rolle spielen, eingehend geprüft werden. Es ergaben sich die folgenden Hauptthemen:

- 1.) Die $O^{16}(n,p)N^{16}$ -Kernreaktion und ihre Verwendbarkeit zur quantitativen Analyse von Sauerstoff in Metallpulvern und Stahl.

Herkömmliche O_2 -Bestimmungsverfahren liefern Ergebnisse, die von der Bindungsform des Sauerstoffs beeinflusst werden können.

- 2.) Heißeextraktionsverfahren und die Bestimmung von Sauerstoffverunreinigungen in Urancarbid-Brennstoffen.

Der Sauerstoff kann sowohl die Phasenstabilität als auch die Verträglichkeit des keramischen Brennstoffes mit dem

Hüllmaterial beeinflussen.

- 3.) Die Emissionsspektralanalyse im Gleichstrombogen und der Einfluß thermochemischer Vorgänge in den Elektroden auf spektroskopische Daten.

Die Ergebnisse der quantitativen Spektralanalyse können durch Elektrodenreaktionen stark gestört werden.

- 4.) Ein röntgenfluoreszenzspektrometrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung hoher Elementkonzentrationen in oxidischen Mehrstoffsystemen.

Für Untersuchungen an Phasendiagrammen sind genaue Analysendaten bei hohen Gehalten erforderlich.

- 5.) Die Einsatzmöglichkeit einer Elektronenstrahlmikrosonde zur Untersuchung der Homogenität der Elementverteilung in geschmolzenen bzw. gesinterten Kernbrennstoffen und der Verträglichkeit zwischen Brennstoff und Hüllmaterial durch Verfolgung von Diffusionsvorgängen im mikroskopischen Bereich.

Beide Punkte sind für die Beurteilung der Güte eines Kernbrennstoffes entscheidend wichtig.

2. DIE AKTIVIERUNGSANALYSE

2.1

Wesen und Möglichkeiten der Aktivierungsanalyse
=====

Die Bedeutung der Neutronenaktivierung für die chemische Analyse wurde bereits im Jahre 1936 von v. Hevesy und Levi^{1,2)} erkannt und bei der Bestimmung der chemisch schwer zu trennenden Seltenen Erden demonstriert. Im letzten Jahrzehnt ist diese Bedeutung besonders stark gewachsen, weil einmal, wie oben bereits erwähnt, die hohen Reinheitsforderungen an bestimmte Materialien die Suche nach entsprechend empfindlichen Prüfverfahren intensivierten und zum anderen inzwischen eine Vielzahl von Testreaktoren mit hohen Neutronenflüssen (10^{12} bis 10^{14} n . cm⁻²s⁻¹) und die verschiedensten Teilchenbeschleuniger zur Verfügung stehen. Der Vorteil der Aktivierungsanalyse liegt in der außergewöhnlich hohen Nachweisempfindlichkeit für viele Nuklide. Hinzu kommt, daß die Identifizierung von Isotopen aus ihren Halbwertszeiten, der Art und Energie der emittierten Strahlung (z.B. γ -Spektroskopie, β^- - γ -Koinzidenz) und ihrem chemischen Reaktionsverhalten oft sehr eindeutig ist. In vielen Fällen ergibt sich der Vorteil, daß zerstörungsfrei gearbeitet werden kann. Ist zur Bestimmung eines Nuklides zusätzlich aber eine chemische Trennung erforderlich, stören eingeschleppte inaktive Elemente die aktivierungsanalytische Spurenbestimmung nicht.

In den meisten Fällen wird wegen des günstigeren Einfangsquerschnitts die Aktivierung mit thermischen Neutronen ($E_{n\text{th.}}$ bei 20°C = 0,025 eV ≈ 2200 m . s⁻¹) durchgeführt, wobei fast ausschließlich (n, γ)-Reaktionen ablaufen. Nach den umfangreichen Untersuchungen von Fermi und Mitarbeitern^{3,4)} lassen sich hierdurch von den meisten Elementen radioaktive Isotope herstellen, die man in vielen Fällen zu analytischen Zwecken heranziehen kann.

Neben (n, γ)-Reaktionen erfolgt für verschiedene Nuklide wegen der Lage der Schwellenenergie (MeV-Bereich) auch Aktivierung mit schnellen Neutronen, und zwar durch (n,p)-, (n, α)- oder (n, 2n)-Prozesse. Die Wirkungsquerschnitte solcher Aktivierungen liegen meist im mbarn oder μ barn Gebiet, sind also um Größenordnungen kleiner als die der (n, γ)-Reaktionen.

An Stelle von Neutronen sind aber auch geladene Teilchen zur Aktivierung geeignet. So werden aktive Isotope u.a. durch Kernreaktionen mit α -Teilchen, Protonen, Deuteronen, Tritiumteilchen sowie hochenergetischen γ -Quanten oder Elektronen gebildet. Zur Erzeugung dieser energiereichen Teilchen stehen die anfangs erwähnten Teilchenbeschleuniger, wie Cyclotrone, van de Graaff- oder Kaskaden-Hochspannungsgeneratoren und ähnliche Geräte zur Verfügung. Die Aktivierung mit geladenen Teilchen eignet sich wegen der zu überwindenden Potentialschwelle, die proportional mit der Kernladungszahl wächst, vor allem für Elemente mit niedriger Ordnungszahl.

2.2 Bestimmung von Sauerstoff in Stahl mit 14,5 MeV-Neutronen als Beispiel

Der Sauerstoff spielt als unerwünschtes Begleitelement im Stahl eine wichtige Rolle. Seine Bestimmung erfolgt heute vor allem nach dem seit etwa drei Jahrzehnten bekannten Vakuumheißextraktions- bzw. Vakuumschmelzverfahren^{5,6)}, der Argon-Trägergasmethode⁷⁾ (s. Kap. 3.1) und dem Isolierungsverfahren⁸⁾.

Aus den Untersuchungen aluminiumberuhigter Stähle ergibt sich, daß systematische Abweichungen bei der Sauerstoffbestimmung auftreten können^{9,10)}.

Beim Vakuumheißextraktionsverfahren kann bei den oft erforderlichen Arbeitstemperaturen von 1900°C die Getterwirkung der niedergeschlagenen Metалldämpfe zu Sauerstoffminderbefunden¹¹⁾ führen. Weiterhin wird vermutet, daß das Vakuumschmelzverfahren bei aluminiumberuhigten Stählen infolge Bildung des thermochemisch außerordentlich beständigen Korunds zu geringe Sauerstoffgehalte liefert^{9,12,13)}.

Beim Trägergasverfahren konnten nur unter besonderen Bedingungen, wie sehr hohe Temperaturen, Zugabe sauerstoffarmer Stähle und sehr lange Extraktionszeiten, zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Als Fehlermöglichkeiten beim Isolierungsverfahren werden genannt:

1. die chemische Beständigkeit von Aluminiumnitrid, das im Isolat verbleibt und einen zu hohen Sauerstoffgehalt vortäuschen kann, wenn das Isolat nur auf die metallischen Ionen untersucht wird¹⁴⁾,
2. ein leicht zu verzeichnender Sauerstoffmehrbefund infolge anodischer Oxydation¹⁵⁾.

Die genannten Schwierigkeiten sind zwar weitgehend bekannt, sie konnten bisher jedoch nicht vollständig beseitigt werden. Es lag deshalb nahe, nach einem schnellen Analysenverfahren zu suchen, bei dem einerseits die physikalisch-chemischen Eigenschaften der oxidischen Einschlüsse das Analysenergebnis nicht beeinflussen und das andererseits mit der erforderlichen Genauigkeit arbeitet. Diese Forderungen werden durch die Aktivierungsanalyse weitgehend erfüllt.

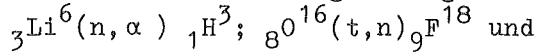
2.21 Mögliche Kernreaktionen zur aktivierungsanalytischen Sauerstoffbestimmung

Zur aktivierungsanalytischen Sauerstoffbestimmung in den verschiedensten Stoffen wurden in der jüngeren Zeit eine Reihe von Kernreaktionen untersucht. Die jeweilige Kernreaktion, die Art der zur Aktivierung erforderlichen Teilchen, die Halbwertszeit der entstehenden Nuklide, die untersuchten Stoffe sowie die Genauigkeit und Nachweisempfindlichkeit der einzelnen kernphysikalischen Untersuchungsverfahren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die meisten der genannten Kernreaktionen sind jedoch für eine aktivierungsanalytische Sauerstoffbestimmung in oxidischen Festkörpern, Metallen

oder Stahl ungeeignet. So sind entweder die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen oder die natürliche Häufigkeit des Ausgangsnuklids zu gering, die Eindringtiefe der aktivierenden Teilchen nur zur Oberflächenbestrahlung geeignet oder die Identifizierung des gebildeten Nuklids durch parasitäre Fremdstrahlung stark beeinträchtigt.

Geeignet für ein brauchbares analytisches Verfahren sind lediglich:

1. die von Smales⁴¹⁾ vorgeschlagene Kettenreaktion:



2. die Sauerstoffaktivierung mit 14,5 MeV-Neutronen nach der Reaktion: ${}_8\text{O}^{16}(n, p) {}_7\text{N}^{16}$.

2.211 Die (t,n)-Reaktion des O^{16}

Die Brauchbarkeit dieser Reaktion wurde von Osmund und Smales⁴²⁾ durch die Sauerstoffbestimmung in metallischem Berylliumpulver geprüft. Das Verfahren wurde von Born und Riehl^{43,44)} ausgebaut und zur Bestimmung von Sauerstoff in Thorium herangezogen. Die bei Bestrahlung mit thermischen Neutronen nach der Reaktion $\text{Li}^6(n, \alpha) \text{H}^3$ entstehenden Tritiumteilchen (2,74 MeV) reagieren mit O^{16} unter Bildung von F^{18} nach $\text{O}^{16}(t, n) \text{F}^{18}$. Das gebildete F^{18} -Nuklid läßt sich auf Grund seiner günstigen Halbwertszeit von 112 min unter Zusatz von inaktivem Träger als Hexafluorkieselsäure durch Destillation von dem bestrahlten Ausgangsstoff abtrennen und durch seine Positronen- bzw. Positronen-Vernichtungsstrahlung bestimmen.

Man unterscheidet bei dieser Arbeitsweise zwischen dem Schichtauflageverfahren zur Bestimmung von Oxidfilmen und dem Pulvermischverfahren, das sich für kleinste Sauerstoffgehalte in Metallpulver eignet. Das erforderliche Li^6 wird entweder als natürliches Isotopengemisch (7,5 % Li^6), in angereicherter Form oder als reines Li^6 - in metallischem Zustand bzw. als Lithiumfluorid - mit dem zu bestimmenden Probegut vermischt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit, Oxidschichten von wenigen μ Dicke und an Oberflächen adsorbierten Sauerstoff mit guter Genauigkeit zu bestimmen. Nachteilig wirken sich bei dem Pulververfahren wegen der geringen Reichweite der Tritonen von nur etwa 30μ in leichtatomigen Festkörpern schon geringste Unterschiede in der Korngröße des zu untersuchenden Pulvers und der Homogenität mit der Li^6 -haltigen Substanz aus. Außerdem kann trotz sorgfältiger Mischung in Schutzgas das Einschleppen von Sauerstoffspuren nicht völlig ausgeschlossen werden. Hinzu kommt, daß die meisten Berylliumverbindungen nicht völlig sauerstofffrei zu erhalten sind. Bei Verwendung von Lithiumfluorid und Bestrahlung in Swimming-pool-Reaktoren ist die Bildung von F^{18} auf Grund des hohen Flusses an schnellen Neutronen auch nach der Reaktion $\text{F}^{19}(n, 2n) \text{F}^{18}$ möglich, so daß sich dadurch eine weitere Fehlerquelle ergibt. Dieses Verfahren ist für die aktivierungsanalytische Sauerstoffanalyse in festen Stoffen ungeeignet und kann für die Stahluntersuchung nicht angewendet werden.

Tabelle 1 Uebersicht der verschiedenen Verfahren zur Aktivierungsanalyse des Sauerstoffs

Relative Häufigkeit des Sauerstoffnuklids [%]	Kernreaktion	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Wirkungsquerschnitt in barn $[10^{-24} \text{ cm}^2]$	Energie der aktivierenden Teilchen [MeV]	Untersuchte Stoffe	Sauerstoffnachweis-Empfindlichkeit und -Genauigkeit	Literatur
99,76	$O^{16}(n,p)N^{16}$	7,37 s	$80 \cdot 10^{-3}$	14,5	Be/BeO	50 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 20 \%$	16/17
"	"	"	"	"	verschiedene Metalle	1000 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 10 \%$ bei $10^7 - 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	18
"	"	"	"	"	Be	300 - 50000 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 5 \%$ bei $1,8 \cdot 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	19
"	"	"	"	"	Stahl, Cu	50 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 10 \%$ 300 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 3 \%$ bei $2 \cdot 10^9 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$	20
"	"	"	"	"	verschiedene Metalle	10 ppm bei $10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$, 1000 ppm $\sigma_{\text{rel}} \pm 7 \%$, 100 - 1000 ppm $\sigma_{\text{rel}} \pm 10 \%$, 20 - 50 ppm $\sigma_{\text{rel}} \pm 15 \%$	21
"	"	"	"	"	Zircaloy	1000 - 10000 ppm $\sigma_{\text{rel}} \pm 3,5 \%$	22
"	"	"	"	"	Oxalsäure, p-Aminophenol Na_2CO_3 , NH_4NO_3	10 ppm bei $10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 5 - 100 mg $\sigma_{\text{rel}} = \pm 5 \%$	23
"	"	"	"	"	verschiedene org. und anorg. Substanzen	320 ppm bei $10^9 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$, bei 1% O_2 $\sigma_{\text{rel}} = \pm 17 \%$	24
"	"	"	"	"	Stahl, Metalloxide	40 - 1200 ppm, 40 - 100 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 8-16 \%$ 500 - 1200 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 1 - 3 \%$	25/26
"	"	"	"	"	verschiedene org. Materialien	30 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 25 \%$ bei $10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 100 ppm $\sigma_{\text{rel}} \pm 10 \%$	27

Fortsetzung Tabelle 1

Relative Häufigkeit des Sauerstoffnuklids [%]	Kernreaktion	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Wirkungsquerschnitt in barn $[10^{-24} \text{ cm}^2]$	Energie der aktivierenden Teilchen [MeV]	Untersuchte Stoffe	Sauerstoffnachweis-Empfindlichkeit und -Genauigkeit	Literatur
99,76	$^{16}\text{O}_{(n,p)}\text{N}^{16}$	7,37 s	$80 \cdot 10^{-3}$	14,5	Be, Ta, Nb, Ti, Zr, Fe, Al, Sb, Si	100 µg - 1 mg bei $10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$	28
"	"	"	"	"	Ti, Ge, Nb	1000 - 5000 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 5 \%$	29
"	"	"	"	"	-	20 ppm - 35%	30
"	"	"	"	"	Na	10 ppm	31
"	"	"	"	"	Kohle, Cu	$\sigma_{\text{rel}} = \pm 2,5 \%$ $4 \cdot 10^7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	32
"	"	"	"	"	Gestein	500 - 1000 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 0,3 \%$ bei $7 \cdot 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	33
"	"	"	"	"	Kohle, reine Stoffe u. Metalle	10 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 15 \%$	34
"	"	"	"	"	Fe, Ti, Zircaloy, Cu, Stahl, Ni	>200 µg, im Bereich von 1 mg $\sigma_{\text{rel}} = \pm 5 \sim 10\%$ bei $10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$	35
"	"	"	"	"	verschiedene Oxide sowie org. u. anorg. Verbindg.	1 - 100 % $\sigma_{\text{rel}} \pm 2 \%$	36
"	"	"	"	"	Stahl u. Cu	30 counts/mg O_2 bei $3 \cdot 10^9 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$	37
"	"	"	"	"	Meteorite u. Gestein	1000 ppm $\sigma_{\text{rel}} = \pm 5\%$, bei $10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$	38
"	"	"	"	schnelle Neutr. (10,6 MeV)	Aktiv. Analyse d. Bohrlochumgebung (Nachweis v. Erdöl)	-	39

Fortsetzung Tabelle 1

Relative Häufigkeit des Sauerstoffnuklids [%]	Kernreaktion	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Wirkungsquerschnitt in barn $[10^{-24} \text{ cm}^2]$	Energie der aktivierenden Teilchen [MeV]	Untersuchte Stoffe	Sauerstoffnachweis-Empfindlichkeit und -Genauigkeit	Literatur
99,76	$^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$	7,37 s	$22 \cdot 10^{-3}$ $28 \cdot 10^{-3}$	12,4 18	-	-	40
"	$^{16}\text{O}(t,n)^{18}\text{F}$ $^{16}\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$	112 m	H^3 (2,7 MeV) $0,5 \pm 0,26$ ^{16}Li (0,91)	therm. Neutr.	-	-	41
"	"	"	-	"	Be	-	42
"	"	"	-	"	Th	$2 \cdot 10^{-2}$ ppm bei $10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	43/44
"	"	"	-	"	Na	1 ppm	31
"	$^{16}\text{O}(n,2n)^{15}\text{O}$	2,1 m	-	schnelle Neutr.	biolog. Material	20 ppm	45
"	$^{16}\text{O}(\gamma,n)^{15}\text{O}$	"	$11,3 \cdot 10^{-3}$	24	tierisches Gewebe	-	46
"	"	"	"	15,6	BeO , Al_2O_3	-	47
"	"	"	"	40	Be	1 ppm	48
"	"	"	"	15,5	organ. Materialien	-	49
"	"	"	"	20	TiO_2 -C-Gemisch	1 - 20 %	50
"	"	"	$8 \cdot 10^{-3}$	30	Be	1 ppm	51
"	"	"	-	28	Be, Ca, Na, B	0,05 µg	52

Fortsetzung Tabelle 1

Relative Häufigkeit des Sauerstoffnuklids [%]	Kernreaktion	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Wirkungsquerschnitt in barn $[10^{-24} \text{ cm}^2]$	Energie der aktivierenden Teilchen [MeV]	Untersuchte Stoffe	Sauerstoffnachweis-Empfindlichkeit und -Genauigkeit	Literatur
99,76	$^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$	2,1 m	-	-	Be	ca. 50 ppm	53/82
"	$^{16}\text{O}(\text{d}, n)^{17}\text{F}$	66 s	$60 \cdot 10^{-3}$	2 - 5	$\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ u. SiO_2	10^{-2} ppm	54
"	"	"	-	-	^{17}F Aktivität im Schwerwasser	$1 \cdot 10^{-10} \text{ g } ^{16}\text{O}/\text{cm}^2$	55
"	$^{16}\text{O}(\text{d}, p)^{17}\text{O}$	stabil	-	1,4	Oxidfilme durch Messg.d.Protonen	$2,0 \cdot 10^{-8} \text{ g}/\text{cm}^2$	56
"	$^{16}\text{O}(\alpha, pn)^{18}\text{F}$	112 m	-	40	Silizium	10^{-3} ppm	57
"	"	"	-	44	Halbleiter-Si	0,001 ppm $9 \text{ ppm } \delta_{\text{rel}} = \pm 20 \%$	58
"	"	"	0,2	35	"	im Bereich 1 ppm	59
"	$^{16}\text{O}(\text{He}^3, p)^{18}\text{F}$	"	0,4	7,7	Th, Be und Polyesterharze	10^{-3} ppm	60
"	"	"	"	"	Actiniden	$1 \text{ ppm } \delta_{\text{rel}} = \pm 20 \%$	61
0,037	$^{17}\text{O}(\text{d}, n)^{18}\text{F}$	"	-	15	Verhältnis O : C in SiO_2/SiC	-	62
"	$^{17}\text{O}(\text{n}, p)^{17}\text{N}$	4,14 s	$7,4 \cdot 10^{-6}$	schnelle Neutronen	^{17}N im Reaktor-kühlwasser nachgewiesen	bei Sättigung $6,25 \cdot 10^5 \text{ Ips/g Atom } ^{17}\text{O}$	63
"	"	"	$(5,2 - 9,3) \cdot 10^{-6}$	8,47	verschiedene Metalle	-	64

Fortsetzung Tabelle 1

Relative Häufigkeit des Sauerstoffnuklids [%]	Kernreaktion	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Wirkungsquerschnitt in barn $[10^{-24} \text{ cm}^2]$	Energie der aktivierenden Teilchen [MeV]	Untersuchte Stoffe	Sauerstoffnachweis-Empfindlichkeit und -Genauigkeit	Literatur
0,037	$^{17}\text{O}(\text{n},\alpha)\text{C}^{14}$	5600 a	$(0,46 \pm 0,11)$	8	-	-	65
"	"	"	"	therm. Neutr.	Ta_2O_5 -Folien d. Messg. der α -Teilchen bei Neutronenbestrahlung	1 ppm ^{17}O	66
0,204	$^{18}\text{O}(\text{p},\text{n})\text{F}^{18}$	112 m	0,2	4	Photosynthesestudium (Algen)	0,1 - 1 ppm	67
"	"	"	"	"	org. Phosphorverbindungen (Muskel)	-	68
"	"	"	"	"	Oxidfilme von Ta_2O_5 auf Ta	$10^{-11} \text{ g } ^{18}\text{O} / 0,38 \text{ cm}^2$	69
"	"	"	"	>0,1	H_2 -haltige Verbindungen	120 ppm H_2^{18}O $\sigma_{\text{rel}} = \pm 1 - 2 \%$ bei hoch angereichertem ^{18}O $\sigma_{\text{rel}} = \pm 5 \%$ bei schwach angereichertem ^{18}O	70
"	$^{18}\text{O}(\text{d},\alpha)\text{N}^{16}$	7,37 s	-	-	Al_2O_3 -Filme d. Messg. der α -Teilchen	-	71
"	$^{18}\text{O}(\text{t},\text{n})\text{F}^{20}$	12 s	0,5	therm. Neutronen	-	-	72

Fortsetzung Tabelle 1

Relative Häufigkeit des Sauerstoffnuklids [%]	Kernreaktion	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Wirkungsquerschnitt in barn [10^{-24} cm^2]	Energie der aktivierenden Teilchen [MeV]	Untersuchte Stoffe	Sauerstoffnachweis-Empfindlichkeit und -Genauigkeit	Literatur
0,204	$^{18}\text{O}(\text{t}, \alpha)\text{N}^{17}$ $\text{Li}^6(\text{n}, \alpha)\text{H}^3$ $\text{N}^{17} \xrightarrow{\beta^-} \text{O}^{17*} \rightarrow \text{O}^{16} + \text{n}$	4,14 s	$(5 \text{ u. } 9) \cdot 10^{-6}$	therm. Neutronen	Bestimmung des ^{18}O -Gehaltes in angereichertem Wasser durch Messg. d. Neutronen	-	72/73/74
"	$^{18}\text{O}(\text{n}, \text{d})\text{N}^{17}$	4,14 s	$0,086 \cdot 10^{-6}$	schnelle Neutronen	N^{17} im Reaktor-kühlwasser nachgewiesen	bei Sättigung $7,22 \cdot 10^5 \text{ Ips/Atom } ^{18}\text{O}$	75/76
"	$^{18}\text{O}(\text{n}, \alpha)\text{C}^{15}$	2,25 s	$0,109 \cdot 10^{-3}$	therm. Neutronen	angereichertes Wasser	-	66
"	$^{18}\text{O}(\text{n}, \text{pn})\text{N}^{17}$	4,14 s	-	schnelle Neutronen	N^{17} im Reaktor-kühlwasser nachgewiesen	-	77/78
"	$^{18}\text{O}(\text{n}, \gamma)\text{O}^{19}$	27 s	$0,22 \cdot 10^{-3}$	therm. Neutronen	-	-	79
"	"	"	"	"	Rohrzucker	-	42
"	"	"	"	"	Stoffwechselstudien $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis	$350 \mu\text{g}$ bei $7,2 \cdot 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $0,2 \mu\text{g}$ bei $10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	80
"	$^{18}\text{O}(\alpha, \text{n})\text{Ne}^{21}$	stabil	-	-	Chromatographie	$10 \mu\text{g} / \text{cm}^2 \quad \sigma_{\text{rel}} = \pm 10 \%$	81

In den Literaturzitaten 71, 83, 84 werden weitere mögliche Kernreaktionen genannt.

2.212 Die (n,p)-Reaktion des O^{16}

Günstiger erscheint die Kernreaktion $O^{16}(n,p)N^{16}$. Wie sich aus der Tabelle 1 ergibt, wurde diese Reaktion am häufigsten zur aktivierungsanalytischen Sauerstoffbestimmung in den verschiedensten Stoffen verwendet. In befriedigender Weise ist die $O^{16}(n,p)N^{16}$ -Aktivierung wegen der hohen Schwellenenergie der Reaktion ($Q_m = -9,63$ MeV) nur mit 14,5 MeV-Neutronen möglich, die durch die $H^3(d,n)He^4$ -Reaktion in einem Teilchenbeschleuniger erzeugt werden. Die Beschleunigungsspannung für die Deuteronen beträgt je nach der Generatorart 150 bis 400 kV, während der Ionenstrom zwischen einigen μA und einem mA schwankt. Das Tritium ist entweder an Titan oder Zirkon gebunden.

Der Wirkungsquerschnitt der $O^{16}(n,p)N^{16}$ -Reaktion für 14 MeV-Neutronen wird unterschiedlich angegeben: 89 ± 30 mb⁸⁵⁾; 49 ± 25 mb⁸⁶⁾ und 35 mb²⁴⁾. Für das Spaltneutronenspektrum beträgt der effektive Wirkungsquerschnitt nur noch $0,019$ mb $\pm 25\%$ ⁸⁷⁾; $0,014$ mb⁸⁸⁾; $0,0185 \pm 0,0015$ mb⁷⁸⁾. Das bei der Sauerstoffaktivierung nach der (n,p)-Reaktion entstehende N^{16} -Nuklid zerfällt mit einer Halbwertszeit von $7,37 \pm 0,04$ s⁶³⁾ unter Emission energiereicher β^- -Teilchen und γ -Quanten, wie das Termschema von N^{16} in Abb. 1 zeigt.

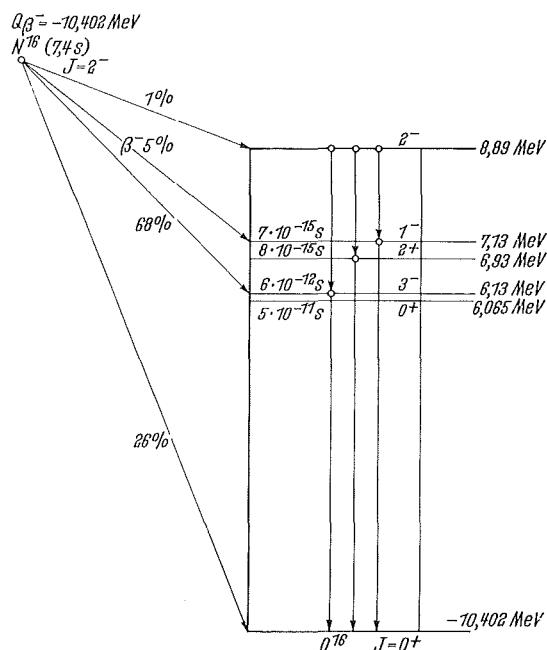


Abb. 1. Termschema des Zerfalls von N^{16}

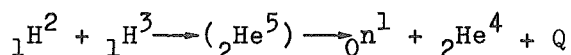
Der besondere Vorteil dieser Aktivierung ist, daß die Identifizierung von N^{16} und seine quantitative Bestimmung fast ausschließlich über die emittierten hochenergetischen γ -Quanten von 6,13 MeV (68%) und 7,13 MeV (5%) durch Impulshöhenanalyse, also vollkommen zerstörungsfrei, erfolgt. Außerdem ist bei 6 MeV γ -Quanten die Selbstabsorption verhältnismäßig gering. Der weitere Vorteil dieses kurzlebigen Nuklids ist, daß bereits bei einer Bestrahlungszeit von etwa 40 - 60 s fast Sättigungsaktivität (97,7 bzw. 99,65 %) erreicht ist, so daß kaum längerlebige radioaktive Isotope in der Matrix gebildet werden können. Auf Grund der relativ niedrigen Gesamtaktivität der bestrahlten Proben entfallen deshalb bei der Handhabung besondere Strahlenschutzmaßnahmen. Wegen der Kurzlebigkeit ist jedoch eine Transportvorrichtung erforderlich, durch die der aktivierte Probenkörper in kürzester Zeit vom Bestrahlungsort zum Meßplatz befördert wird.

Als Störelemente für die $O^{16}(n,p)N^{16}$ -Reaktion kommen nur die Nuklide F^{19} und B^{11} in Frage. Fluor läßt sich von O^{16} nach der Aktivierung mit schnellen Neutronen nicht unterscheiden, da es nach der Reaktion $F^{19}(n, \alpha)N^{16}$ ($Q_m = -1,5$ MeV) mit einem Wirkungsquerschnitt von 50 mbarn ebenfalls N^{16} bildet. Bor stört durch seine Reaktion $B^{11}(n,p)Be^{11}$ ($Q_m = -10,69$ MeV). Be^{11} zerfällt unter β^- - (11,5 MeV)- und γ -(2,1 MeV)-Emission mit einer Halbwertszeit von 13,75 s, läßt sich also bei der N^{16} -Bestimmung mit Hilfe der Impulshöhenanalyse durch Diskriminierung eliminieren.

2.22

Der Neutronengenerator

Für die hier geschilderten Aktivierungsversuche stand ein Neutronengenerator (Fa. Texas Nuclear Corp.) zur Verfügung^{*)}. Die Erzeugung der schnellen 14,5 MeV-Neutronen erfolgt nach der von Cockcroft und Walton⁸⁶⁾ entdeckten Kernreaktion:



$$(Q_m = 17,6 \text{ MeV}).$$

Der positive Energiewert Q (Energieäquivalent der Massendifferenz) der $T(d,n)He^4$ -Reaktion und die kinetische Energie der auf das Target auftreffenden Deuteronen teilen sich den bei der Zwischenkernspaltung entstehenden Teilchen mit. Während die Energie eines in Vorwärtsrichtung emittierten Neutrons 14,7 MeV beträgt, erhält das

^{*)} An dieser Stelle sei den Herren Professor Dr. W. Herr und Dr. E. Merz, Kernforschungsanlage Jülich, Institut für Radiochemie, für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung des Generators und des Vielkanalspektrometers verbindlichster Dank ausgesprochen.

α -Teilchen eine kinetische Energie von 3,05 MeV ($17,6 \text{ MeV} + 0,150 \text{ MeV} - 14,7 \text{ MeV}$). Der Neutronenfluß ist fast isotrop über den gesamten Winkelbereich, während sich die Energie der emittierten Neutronen je nach Winkel zwischen 13,7 und 14,7 MeV ändert. Die erzielbare Neutronenquellstärke wird für die $T(d,n)He^4$ -Reaktion bei Verwendung eines neuen 3 bis 5 Curie/inch²-Targets und unter Benutzung eines Deuteronenstrahles von 1 mA und der Beschleunigungsspannung von 150 kV mit $1,2 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben. Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau des Neutronengenerators. Aus einer Vorratsflasche tritt das Deuterium ($\sim 20 \text{ ml/h}$) über ein Palladiumventil in den Generator ein, wird durch ein hochfrequentes Feld ionisiert, fokussiert und trifft nach einer maximalen Beschleunigung mit 150 kV auf das Tritiumtarget. Das Target besteht aus einer kühlbaren Kupferplatte (etwa 40 mm \varnothing), auf die zur Beladung mit Tritium ein Titanfilm ($500 \mu\text{g/cm}^2$) aufgedampft ist. Die Tritiumaktivität der verwendeten Targets betrug 3 bis 5 Curie/inch². Die halbe Lebensdauer beträgt bei diesen Targets bei Maximalbelastung (150 kV, 1 mA) etwa 4 h, läßt sich bei geeigneter Arbeitsweise jedoch wesentlich wirtschaftlicher ausnutzen. So konnten bei einer Belastung, die etwa 40 % der höchst erreichbaren entsprach, und bei günstiger Fokussierung auf jedem Target drei bis vier Brennflecken erzielt werden, wovon jeder Brennfleck eine drei- bis vierstündige Bestrahlung bei gleichbleibendem Fluß erlaubte. Das gesamte System steht unter Hochvakuum. Der Arbeitsdruck beträgt etwa 10^{-5} Torr. Neben den 14,5 MeV-Neutronen lassen sich im Generator Neutronen von 2,6 MeV nach der Reaktion $D(d,n)He^3 + 3,25 \text{ MeV}$, hochenergetische Protonen nach $D(He^3,p)He^4 + 18,3 \text{ MeV}$ und energiereiche Gammaquanten nach $T(p,\gamma)He^4 + 19,8 \text{ MeV}$ erzeugen.

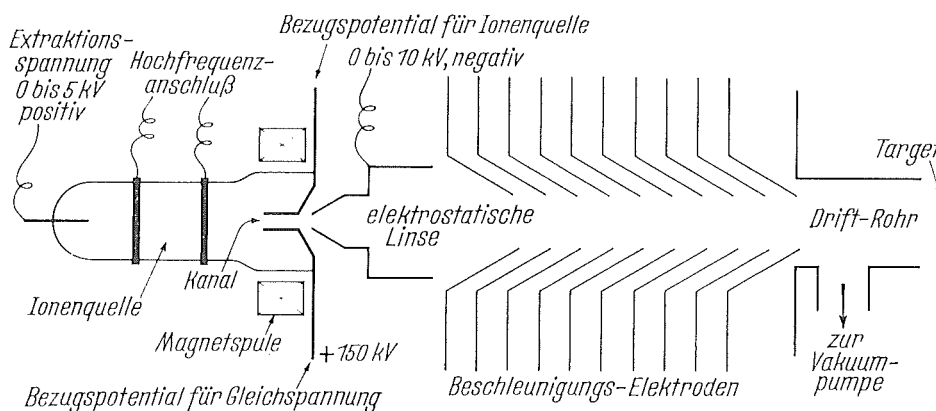
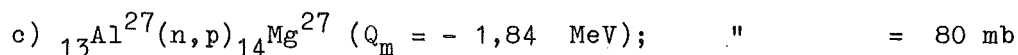
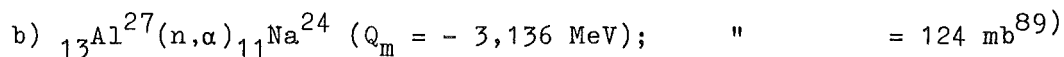
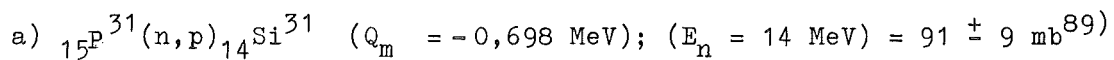


Abb. 2. Schematische Darstellung des Aufbaus des Neutronengenerators

2.221 Bestimmung des Neutronenflusses

Die Eichung des Generators und die Einstellung eines gleichbleibenden Neutronenflusses während der Bestrahlungsversuche durch geringfügige Änderung des Ionenstromes bzw. der Hochspannung erfolgte über eine relative Neutronenflußmessung mit einem BF_3 -Zählrohr. Der Detektor befand sich zur Moderierung der schnellen Neutronen in einem Paraffinblock; die Entfernung zum Target betrug 2,5 m. Zur Messung der Impulse wurde ein digitales Meßgerät verwendet. Zur Bestimmung der Quellstärke bzw. des Neutronenflusses^{*)} wurden Schwellensonden aus Calciummetaphosphat und 99,99prozentigem Aluminium in verschiedenen geometrischen Abständen vom Target und unter variablen Arbeitsbedingungen aktiviert. Dabei ergeben sich folgende Kernreaktionen:



Während das Na^{24} mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 14,9 \text{ h}$ unter β^- , γ -Emission zerfällt ($E_{\beta^-} = 1,39 \text{ MeV}$; $E_{\gamma} = 1,37 \text{ u. } 2,75 \text{ MeV}$), handelt es sich bei Si^{31} um einen reinen β^- -Strahler ($E_{\beta^-} = 1,48 \text{ MeV}$) mit $T_{1/2} = 2,62 \text{ h}$. Die Reaktion c ist unerwünscht, stört aber wegen der kurzen Halbwertszeit des Mg^{27} -Nuklids von 9,5 min bei genügend langer Wartezeit die Aktivitätsmessung nicht. Die Auszählung der bestrahlten Sonden erfolgte in einem 4π -Methandurchflußzähler (FH 51) auf einer Halterung aus Al-Folie von weniger als 1μ Dicke (β^- -Absorption $< 0,3 \%$). Unabhängige Absolutmessungen der Na^{24} -Aktivitäten wurden mit einer β^- , γ -Koinzidenzapparatur durchgeführt.

Der Neutronenfluß ergibt sich aus

$$\Phi(r) = \frac{A'_s(r)}{\mu(E_n)} [n \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}] \text{ mit } \mu(E_n) = \sigma(E_n) \frac{L \cdot G}{A} \quad (2;1)$$

A'_s = Sättigungsaktivität [Ips] ; r = Abstand der Sonde vom Target [cm]; $\sigma(E_n)$ = Wirkungsquerschnitt für 14 MeV-Neutronen [barn]

L = Loschmidtzahl [mol^{-1}]; G = aktivierbare Sondenmasse [g] u.

A = Atomgewicht dieses Nuklids [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$].

^{*)} Die Bestimmung der Quellstärke erfolgte in dankenswerter Zusammenarbeit mit den Herren Dipl.-Phys. B. Hasenclever u. Dr. W. Schneider, Arbeitsgruppe Strahlenmeßtechnik des ZIR, KFA.

Die absolute Sättigungsaktivität für die β^- , γ -Koinzidenzmessung ergibt sich aus

$$A'_s = \frac{I_{\beta^- p} \cdot I_{\gamma p}}{I_{kp} - I_{kzp}} \cdot \frac{1}{\tau_B \cdot \tau_M \cdot \tau_W}, \text{ darin sind} \quad (2;2)$$

$$\tau_B = 1 - e^{-\lambda t_B}; \tau_W = e^{-\lambda t_W}; \tau_M = \frac{1 - e^{-\lambda t_M}}{\lambda t_M}$$

I_p = Impulsrate (Zählrate minus Nulleffekt) für die β^- , γ - bzw. Koinzidenzmessung [Ips]

I_{kzp} = Impulsrate der zufälligen Koinzidenzen [Ips]

t_B = Bestrahlungszeit [s]; t_W = Wartezeit (Zeit zwischen Bestrahlungsende und Zählbeginn) [s]; t_M = Meßzeit [s]

Bei der $4\pi \beta^-$ -Zählung ergibt sich die Sättigungsaktivität unter Berücksichtigung der Selbstabsorption aus

$$A'_s = \frac{G \cdot A_s \cdot \alpha \cdot \delta}{1 - e^{-\alpha \delta}} \text{ mit } A_s = \frac{1}{\tau_B \cdot \tau_M \cdot \tau_W} \quad (2;2a)$$

G = Geometriefaktor (für 4π Zähler = 1) ; δ = Flächendichte der Sonde [$g \cdot cm^{-2}$]; α = Massenabsorptionskoeffizient [$cm^2 \cdot g^{-1}$]

Für α ergaben sich aus verschiedenen empirischen Formeln und experimenteller Bestimmung folgende Mittelwerte :

$$\alpha(Si^{31}) = 9,0 \pm 0,5 [cm^2 \cdot g^{-1}]; \alpha(Na^{24}) = 9,9 \pm 0,5 [cm^2 \cdot g^{-1}]$$

Die Quellstärke errechnet sich aus

$$Q = 4\pi r^2 \cdot \Phi [n \cdot s^{-1}] \quad (2;3)$$

Die nach den beiden Verfahren ermittelten Quellstärken zeigen befriedigende Übereinstimmung.

Bei den für sämtliche Aktivierungsversuche festgelegten Arbeitsbedingungen (Ionenstrom = 360 bis 400 μA ; Beschleunigungsspannung 120 bis 150 kV) wurde eine Quellstärke von

$$Q = (7,28 \pm 0,27) \cdot 10^9 [n \cdot s^{-1}]$$

gemessen.

Bei Höchstbelastung (1 mA, 150 kV) dürfte mit einer Gesamtausbeute von 2 bis $4 \cdot 10^{10}$ 14,5 MeV-Neutronen/s zu rechnen sein. Bemerkenswert ist, daß bei unseren Einstelldaten innerhalb einer Versuchsreihe, die aus etwa 200 Einzelbestrahlungen von je 50 bis 60 s Dauer bestand, der Neutronenfluß nicht mehr als $\pm 2\%$ schwankte.

In Abb. 3 ist der Neutronenfluß als Funktion vom geometrischen Targetabstand dargestellt. Dabei zeigt sich, daß durch den 14 mm dicken Kühlmantel die Zone des höchsten Flusses für die Aktivierung verlorengeht. So ist unter den gegebenen Bedingungen bei Bestrahlung von 15 mm starken Probekörpern mit einem mittleren Fluß von etwa $10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu rechnen.

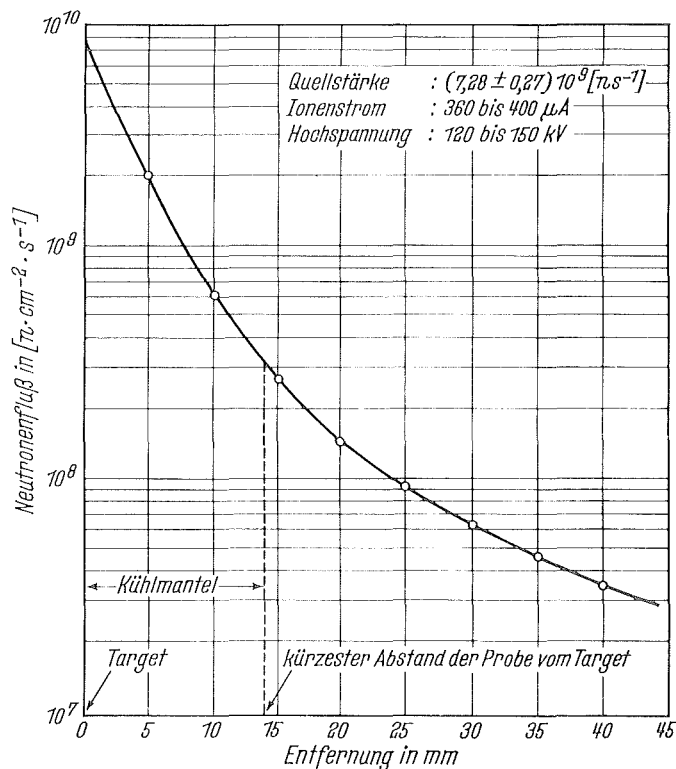


Abb. 3. Neutronenfluß als Funktion des Abstandes der Probe vom Target

2.222 Abschirmungsberechnungen

Bei der Aktivierung mit schnellen Neutronen spielt die Frage der Abschirmung eine wichtige Rolle. So wird bei einer Quellstärke von $4 \cdot 10^{10}$ 14 MeV-Neutronen/s bei Verzicht auf jeglichen Schutz die höchstzulässige Dosisleistung ($10 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für eine 40-h-Woche) noch in einer Entfernung von 100 m überschritten. Eine erforderliche Abschirmung läßt sich jedoch verhältnismäßig einfach und ohne großen Kostenaufwand aus Betonsteinen errichten. Zusätzlich sind zur Moderierung noch besonders Wasser und Paraffin geeignet. Genaue Berechnungen lassen sich leider nicht durchführen, weil die erforderlichen Schwächungskoeffizienten der Abschirmstoffe für 14 MeV-Neutronen nicht bekannt sind. In der Arbeit von Marion⁹⁰⁾ werden Schwächungsfaktoren für die Verwendung von Wasser und Beton (18 % Ca,

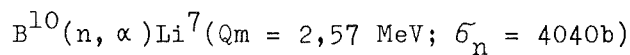
15 % Si, 70 % O₂; Dichte 2,3 g . cm⁻³) als Abschirmstoff angegeben. Leider erstrecken sich die Daten nur auf Neutronen mit einer Energie bis zu 6 MeV, die Faktoren für 14 MeV-Neutronen lassen sich jedoch abschätzen und genügen für eine näherungsweise Abschirmungsberechnung.

Aus dem Lageplan des Bestrahlungs- und Meßraumes in Abb. 4 läßt sich die Abschirmungsanordnung entnehmen. Dabei ergibt sich, daß die Entfernung vom Target bis zur Meßanordnung bzw. zum Kontrollpult etwa 375 cm beträgt. Dazwischen liegt eine etwa 180 cm starke Betonabschirmung. Nimmt man eine isotrope Maximalausbeute an 14 MeV-Neutronen von $4 \cdot 10^{10} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$ an und vernachlässigt die Neutronenstreuung an Wänden, Decke usw., so ergibt sich ohne Abschirmung im Abstand von 375 cm ein Fluß von

$$\Phi = \frac{Q}{4 \pi r^2} = \frac{4 \cdot 10^{10}}{4 \pi (375)^2}$$

$$= 2,25 \cdot 10^4 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Unter Berücksichtigung der Abschwächung des Neutronenflusses durch 180 cm Beton auf den 10⁵ten Teil ergibt sich im Meßraum für die Dosisleistung ein Näherungswert von $< 1 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Obwohl also theoretisch die Betonabschirmung genügte, wurden aus Sicherheitsgründen zur Moderierung der schnellen Neutronen eine Paraffinwand (30 cm) und zur anschließenden Vernichtung nach



2 cm dicke Borkarbidplatten aufgestellt.

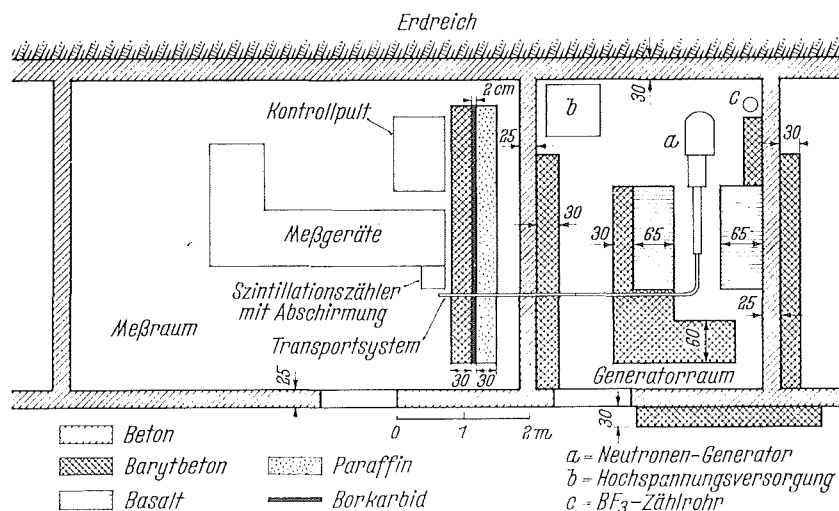


Abb. 4. Lageplan des Generator- und Meßraumes

2.223 Bestimmung der N^{16} -Aktivität über die hochenergetischen γ -Quanten.

Wegen der Unkenntnis des genauen Flusses am Bestrahlungsort bzw. der Gesamtdosis bei Langzeitbestrahlungen, der exakten Absorptionsquerschnitte sowie der genauen Strahlenausbeute in der Meßanordnung bedient man sich bei der Aktivierungsanalyse fast ausschließlich des zuerst von v. Hevesy und Paneth⁹¹⁾ für quantitative Untersuchungen benutzten relativen Vergleichsverfahrens. Die absolute spezifische Aktivität (Curie/g) spielt dabei keine Rolle, da man bei Anwendung von identischen Bestrahlungs- und Meßbedingungen für Probe und Standard die genannten Fehlermöglichkeiten ausschaltet. Voraussetzung einer strengen Proportionalität zwischen der Masse des aktivierbaren Nuklids und der emittierten Strahlungsintensität sind zur Vermeidung von Streu- bzw. Absorptionsverlusten Homogenität, ungefähr gleiche Zusammensetzung und Dichte, sowie identische geometrische Abmessungen des Probegutes.

Die vorliegenden Sauerstoffbestimmungen wurden auf Grund des gleichbleibenden Neutronenflusses während einer mehrstündigen Bestrahlungsserie ebenfalls nach dem Vergleichsverfahren durchgeführt, obwohl eine gleichzeitige Bestrahlung von Probe und Standard bei dieser Aktivierungsanordnung nicht in Frage kommt. Vor den Aktivierungsversuchen wurde die zu erwartende N^{16} -Aktivität näherungsweise nach der folgenden Gleichung berechnet.

$$A = \frac{\sigma \cdot \Phi_m \cdot G \cdot N_L \cdot H \cdot Y \cdot W \cdot V}{M} (1 - e^{-0,693 \cdot t_B/T}) \cdot (e^{-0,693 \cdot t_W/T}) \cdot (2;4)$$

Darin sind:

A die Aktivität [Ips]

σ der Aktivierungsquerschnitt der Reaktion $O^{16}(n,p)N^{16}$
(für Neutronen von 14 MeV) = $89 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$,

Φ_m der mittlere Neutronenfluß bei einer 15 mm dicken Probe
 $\approx 10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$,

G das Gewicht des bestrahlten Sauerstoffs in Gramm,

M das Atomgewicht des Sauerstoffs

N die Loschmidt-Zahl

H die relative Häufigkeit des aktivierbaren O^{16} -Isotops = 0,9976,

Y die Häufigkeit der γ -Quanten mit 6,13 MeV (= 0,68),

W die Wahrscheinlichkeit der völligen Absorption der 6,13 MeV- γ -Quanten in einem 3 x 3 inch NaJ-Kristall bei der 2- π -Zählgeometrie⁹²⁾ = 0,167,

V der Zählgeometriefaktor [berechnet nach Anders⁹³⁾] = 0,344 und

T die Halbwertszeit des N^{16} -Nuklids sowie t_B die Bestrahlungs- und t_W die Wartezeit.

Der Faktor $e^{-0,693 \cdot t_W/T}$ gibt den Aktivitätsabfall wieder, er entfällt bei der Aktivitätsberechnung am Ende der Bestrahlung. Wenn, wie im vorliegenden Fall, die Bestrahlungsdauer groß ist gegen die Halbwertszeit, dann entfällt auch der erste Klammerausdruck, und

man erhält die Sättigungsaktivität. Sie beträgt unter den gegebenen Bedingungen etwa $1,31 \cdot 10^4$ Photoimpulse/s für 1 g aktivierten Sauerstoff.

Der Sauerstoffgehalt im Stahl erstreckt sich etwa von 0,001 bis 0,15 % (W/o = Gew.-%), das entspricht bei Verwendung von 50 g-Proben einer Sauerstoffmenge von 0,5 mg bis 75 mg bzw. einer Sättigungsaktivität von rd. 7 bis 980 Photoimpulsen/s. Die tatsächliche Aktivität liegt jedoch wesentlich höher, weil bei der Berechnung nur die von den 6,1 MeV- γ -Quanten erzeugten Photoimpulse berücksichtigt wurden, die sich aus der primären Photolinie und der durch die Vernichtungsquanten erzeugten energetisch gleichen Linie ergeben. Der eigentliche Photoeffekt ist bei diesen hohen γ -Energien bereits sehr gering, es überwiegen Compton-Streuung und vor allem Paarbildung. Aus diesem Prozeß ergeben sich auch die durch Positronenvernichtung gebildeten Vernichtungsquanten. Außerdem führt die Paarbildung zu zwei weiteren Linien, die entsprechend der Ruhemassenenergie eines bzw. zweier Elektronen je nach Entweichen von einem oder beiden Vernichtungsquanten um 0,51 bzw. 1,02 MeV unterhalb der Photolinie auftreten. Aus dem γ -Spektrum in Abb. 5 ergibt sich, daß unter den vorliegenden Bedingungen diese Energien den größten Teil der sich aus Photoeffekt und Paarbildung ergebenden Gesamtaktivität des N^{16} -Nuklids darstellen.

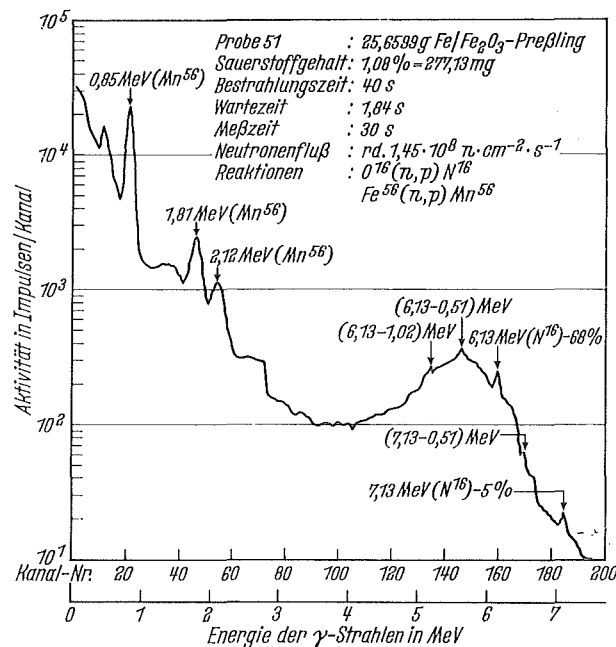


Abb. 5. γ -Spektrum eines Eisen-Eisen(III)-oxid-Preßlings

Die Registrierung der γ -Aktivität des N^{16} -Isotops ergibt sich aus dem Blockschaltbild der Meßanordnung in Abb. 6. Wie man sieht, wurde

1. das gesamte γ -Spektrum mit einem 256-Vielkanalspektrometer aufgenommen, und
2. wurden mit Hilfe eines Einkanal-Impulshöhenanalysators und nachgeschaltetem Meßplatz die Impulse des N^{16} -Energiespektrums oberhalb einer Schwelle von 60 V integriert und digital angezeigt. Die Meßzeit betrug bei Registrierung mit dem Vielkanalgerät 30 s und bei der zweiten Analysatoreinheit 60 s, wobei hier zur Kontrolle der Reinheit der N^{16} -Strahlung die Impulse auch nach 30 s aufgezeichnet wurden. Das im Vielkanalgerät gespeicherte Gesamtspektrum wurde nach Aufzeichnung am Oszillographenschirm mit einer Schreibmaschine ausgedruckt und teilweise zusätzlich mit einer Polaroidkamera aufgenommen.

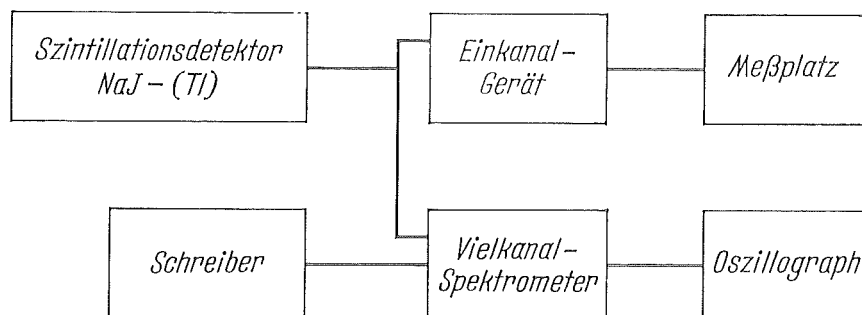


Abb. 6. Blockschaltbild der Meßanordnung

Abb. 7 zeigt einen Teil der Abschirmung im Meßraum sowie das Generatorsteuerpult und die Meßgeräte.

Neben der $O^{16}(n,p)N^{16}$ -Reaktion ist bei der Aktivierung von Stahl mit 14 MeV-Neutronen eine weitere Anzahl von Kernreaktionen zu beobachten (Tabelle 2). Die größte Störaktivität ergibt sich aus dem Mn^{56} (s. Abb. 5), das nach der Reaktion $Fe^{56}(n,p)Mn^{56}$ gebildet wird. Die Energien der von Mn^{56} und den anderen Nukliden emittierten

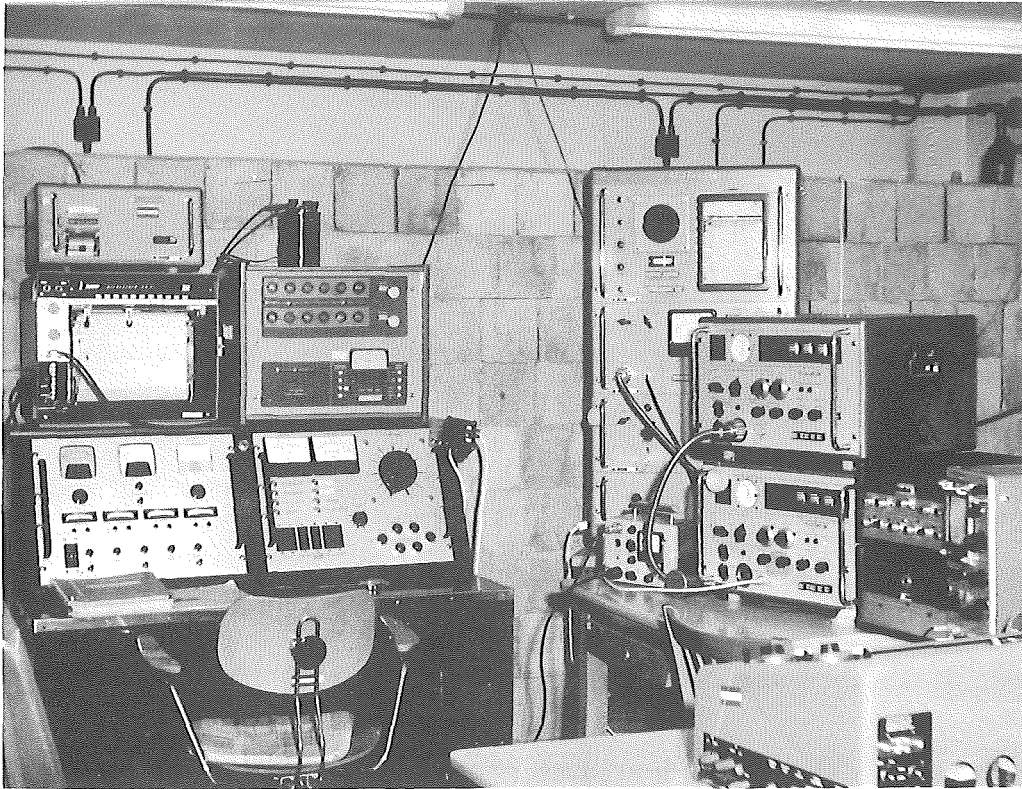


Abb. 7. Teilansicht vom Meßraum

γ -Quanten liegen, wie man sieht, weit unterhalb von 4 MeV, so daß sich durch Schwellwertdiskriminierung diese Störimpulse ausschalten lassen. Die Schwelle muß natürlich energetisch so hoch liegen, daß auch mögliche Summenpeaks nicht registriert werden.

Um außerdem den Untergrund weitgehend auszuschalten, wurde die Messung der Probenaktivität nur bei abgeschaltetem Generator vorgenommen. Außerdem befand sich der Szintillationsdetektor in einer besonderen Abschirmung (Abb. 8), wodurch eine weitere Verminderung des Nulleffektes um das Zehnfache erzielt werden konnte.

Die in Abb. 9 dargestellte Zerfallskurve zeigt, mit welcher Reinheit die Aktivität des N^{16} -Nuklids in aktivierten Fe/Fe_2O_3 - bzw. Stahlproben unter den vorliegenden Bedingungen aufgezeichnet werden konnte. Wegen der kurzen Halbwertszeit von N^{16} wurde die Zerfallskurve mit einer selbsttätigen Kamera aufgenommen.

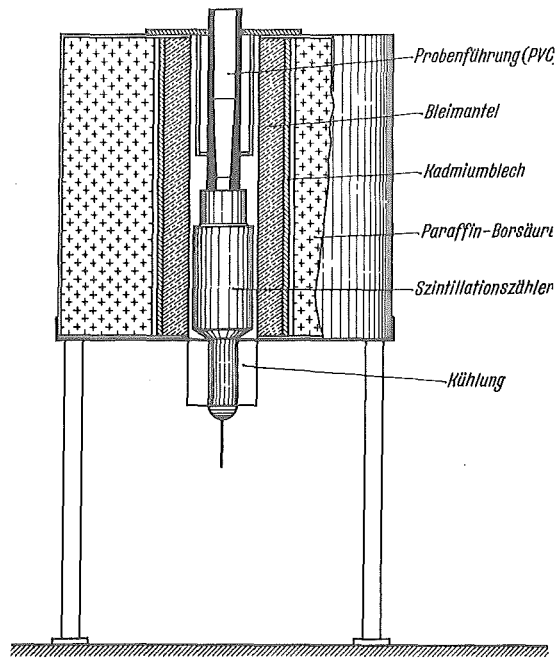


Abb. 8. Abschirmung für den NaJ(Tl)-Szintillationsdetektor

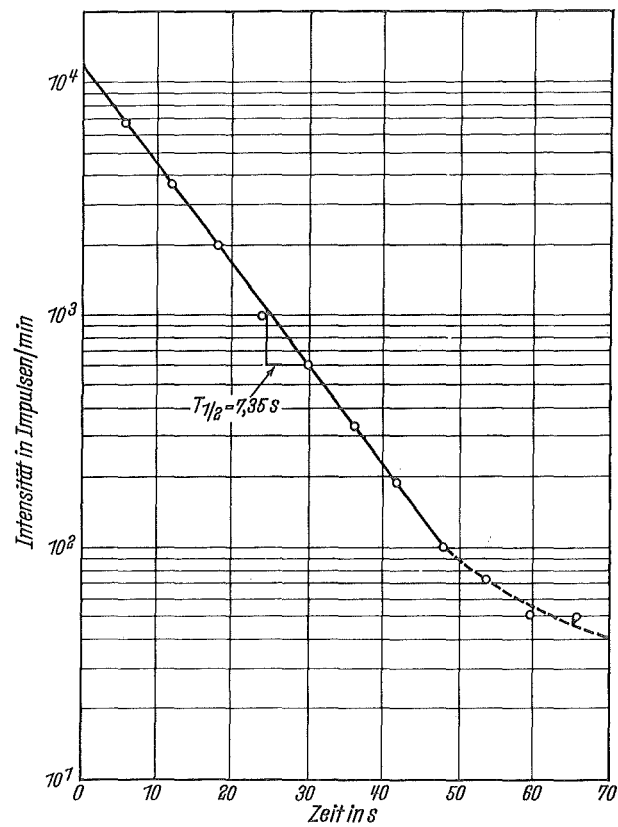


Abb. 9. Zerfallskurve einer Fe/Fe₂O₃-Probe, Abklingen der N¹⁶-Aktivität eines Eisen-Eisenoxid-Preßlings nach der Bestrahlung

2.23 Bestrahlungsversuche an verschiedenen oxidhaltigen Eisenpreßlingen

Die Prüfung der Proportionalität zwischen Sauerstoffgehalt und N^{16} -Sättigungsaktivität sowie der Einfluß von Fremdelementen wurde an zylindrischen Preßlingen untersucht.

Zur Herstellung der erforderlichen Pulvergemische wurden chemisch reine Oxide mit Pulver von metallischem Eisen vermischt und jeweils 15 min in einer Fliehkraft-Achatkugelmühle mit wechselnder Umdrehungsrichtung homogenisiert. Anschließend wurden die Pastillenproben (22 mm ϕ , 12 mm Höhe) mit einem Druck von etwa 50 t/cm^2 in einem aus Spezialstahl gefertigten Preßgesenk hergestellt. Die Probekörper erhielten dabei eine Dichte bis zu $6,9 \text{ g/cm}^3$. Zur Vermeidung von Oxydation und Kontamination sowie wegen der Aufbewahrung wurden die Preßlinge unter Stickstoffatmosphäre in eine 0,1 mm dicke Polyäthylenfolie eingeschweißt. Auch die Probenherstellung fand weitgehend unter Schutzgas statt. Die Verunreinigung des chemisch reinen Eisenpulvers mit Oxidspuren wurde durch Aktivierung von Reineisenpreßlingen berücksichtigt. Aus Gründen der Geometrie und der Bruchsicherheit mußten die Preßlinge bei den Bestrahlungsversuchen in Polyäthylenbehälter eingeschlossen werden.

Die Stahlproben (24,5 mm ϕ , 15 mm Höhe) waren hingegen nur mit dem zum Transport erforderlichen Perlonfaden versehen, weil hier keine Bruchgefahr bestand und die Oberflächenoxydation an den polierten und meist legierten Stählen vernachlässigbar war. Wie sich aus Abb. 4 ergibt, betrug die Länge des Rohrpostsystems (Target-Detektor) rd. 4,5 m. Die Beförderung der Probekörper vom Analysatorraum zum Target erfolgte mit Preßluft. Da keine selbsttätig arbeitende pneumatische Anlage vorhanden war, mußten die aktivierten Proben von Hand mit Hilfe des Perlonfadens vor den Detektor gebracht werden. Wegen der Kurzlebigkeit des N^{16} -Nuklids fielen nach Ende der Bestrahlung gleichzeitig mehrere Arbeitsgänge an, so daß neben der Bedienung des Generators weitere vier Personen für die Durchführung der Messung benötigt wurden. Beim Einsatz einer pneumatischen Beförderungsanlage würde sich die gesamte Bedienung auf 2 Personen verringern. Weiterhin bietet ein selbsttätig arbeitendes, gekoppeltes System den Vorteil, daß Fehler durch falsche Bedienung der Meßanordnung oder durch ungenaue Zeitnahme, die auf unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Bedienenden zurückzuführen sind, entfallen. So konnte in einer Versuchsreihe festgestellt werden, daß die für die Berechnung der Sättigungsaktivität wichtige Transportzeit von zwei verschiedenen Zeitnehmern im Mittel zu etwa $1,8 \pm 0,1 \text{ s}$ gestoppt wurde. Nimmt man für die restlichen drei Personen des Meßpersonals ebenfalls eine Reaktionszeit von $\delta x = \pm 0,1 \text{ s}$ an und vernachlässigt die Fehlmessung der selbsttätigen Anlage von 0,01 s, so läßt sich die Wartezeit im ungünstigsten Fall nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu $1,8 \pm 0,2 \text{ s}$ bestimmen. Für die Berechnung der Sättigungsaktivität ergibt sich daraus, daß nach der mittleren Transportzeit von 1,8 s die Aktivität auf 84,45 % bzw. bei Einbeziehung des möglichen Zeitfehlers von $\pm 0,2 \text{ s}$

auf 86,07 % bzw. 82,91 % des Sättigungswertes abgeklungen ist.

Die an oxidhaltigen Preßlingen ermittelten Versuchsergebnisse sind in den Abb. 10 bis 12 dargestellt. Dabei zeigt Abb. 10 deutlich die lineare Abhängigkeit der N^{16} -Sättigungsaktivität vom Neutronenfluß bei einem eisenoxidhaltigen Eisenpreßling.

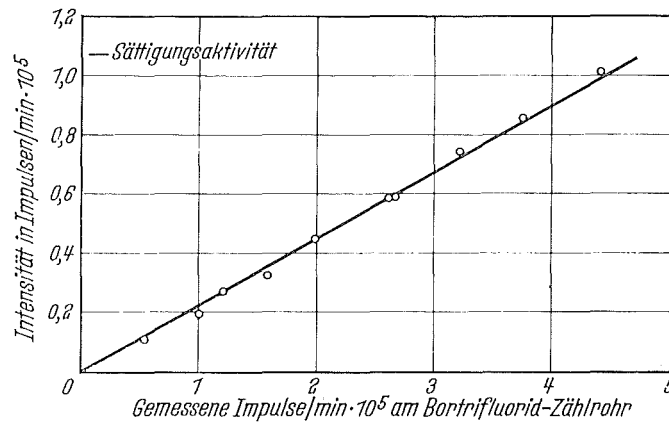


Abb. 10. N^{16} -Aktivität einer Fe/Fe_2O_3 -Probe in Abhängigkeit vom Neutronenfluß

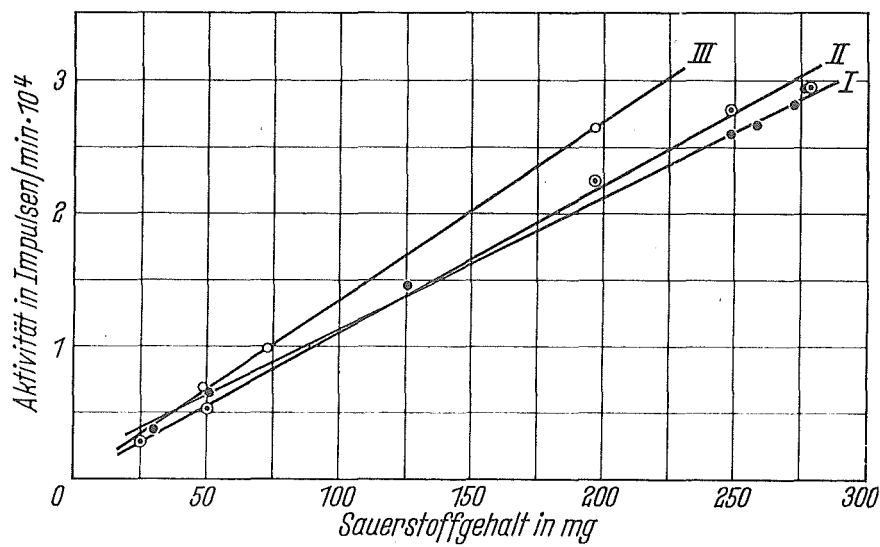


Abb. 11. Sättigungsaktivitäten von Eisen-Eisen(III)-oxid-Preßlingen mit verschiedenen Sauerstoffgehalten. I bis III: Untersuchungen zu verschiedenen Zeiten mit verändertem Brennfleck

In Abb. 11 sind die Sättigungsaktivitäten verschiedener Eisen-Eisen-oxid-Proben gegen den Sauerstoffgehalt aufgetragen. Obwohl die Ergebnisse aus drei Bestrahlungsreihen stammen, die unter gleichen Arbeitsbedingungen durchgeführt wurden, schwankte die Aktivitätsausbeute zwischen den einzelnen Versuchsreihen beträchtlich. Die Ursache dieser Abweichungen liegt darin, daß zur besseren Ausbeute für jede Bestrahlungsserie der Brennfleck auf eine andere Stelle des Targets fokussiert wurde. Dadurch waren zwar die Quellstärke und damit der in einer Entfernung von 2,5 m vom Target mit einem BF_3 -Detektor gemessene Neutronenfluß gleichgeblieben, die Verteilung des Neutronenflusses in den Versuchsproben aber bereits durch die geringe geometrische Änderung des Brennfleckes starken Schwankungen unterworfen. Die teilweise unterschiedliche Neigung der Sättigungsaktivitätsgeraden ergab sich vermutlich aus der jeweils erforderlichen Größe des Brennfleckes, der zur Einhaltung der Neutronenausbeute geändert werden mußte. Genügte bei neuen Targets ein punktförmiger Flecken, so mußte dieser bei tritiumarmen Targets stark verbreitert werden. Da das verwendete Verfahren jedoch mit Vergleichsmessungen arbeitet, hatten die aufgezeigten Abweichungen wegen der einwandfreien Linearität zwischen der N^{16} -Aktivität und dem Sauerstoffgehalt innerhalb einer Versuchsreihe keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Zur vollständigen Ausbeute des Targets bei gleichbleibendem Fluß sowie aus Gründen günstigerer Bestrahlungsgeometrie soll versucht werden, mit einer sich drehenden Targetscheibe und mit einem möglichst großen Brennfleck zu arbeiten.

Wie bereits oben betont wurde, sind bei den herkömmlichen Verfahren die auftretenden Schwankungen bei den Sauerstoffergebnissen vor allem auf die unterschiedliche thermochemische Beständigkeit der Oxide zurückzuführen. Bei der Sauerstoffaktivierung sind dagegen die physikalisch-chemischen Daten der einzelnen Oxide ohne jegliche Bedeutung; dafür ist durch die Veränderung des Neutronenfeldes im Probekörper infolge Aktivierung der Fremdelemente ein Einfluß auf das Ergebnis möglich. In der Tabelle 2 sind einige Nuklide aufgeführt^{94 bis 97)}, die als Legierungspartner im Stahl vorkommen können und die mit 14 MeV-Neutronen durch eine (n,p) -, (n,α) - oder $(n,2n)$ -Reaktion kurzlebige Isotope bilden. Außerdem sind zum Vergleich einige Nuklide mit sehr hohen Einfangsquerschnitten genannt. Die in der Tabelle 2 nicht behandelten Legierungselemente, wie z.B. Wolfram, werden mit schnellen Neutronen während der kurzen Bestrahlungszeit nicht oder kaum aktiviert. Auch bei den genannten Nukliden dürfte bei kleinen Gehalten kaum mit einem Einfluß auf das Sauerstoffergebnis infolge starker Aktivierung zu rechnen sein, da dann eine Verminderung der $\text{Fe}^{56}(n,p)\text{Mn}^{56}$ -Reaktion eintritt. Wie sich aus Abb. 12 ergibt, wird diese Vermutung durch Versuchsergebnisse aus aktivierten Eisenpreßlingen bestätigt, die den Sauerstoffgehalt in Form verschiedener Metalloxide enthielten.

Die teilweise geringfügigen Abweichungen sind vermutlich auf Fehler beim Misch- bzw. Preßvorgang zurückzuführen, auf keinen Fall lassen sie sich durch kernphysikalische Reaktionen erklären. Bei hohen Gehalten an Legierungselementen und starker Änderung der Dichte ist jedoch, wie bereits betont, ein solcher Einfluß nicht auszuschließen.

In letzter Zeit wurden Homogenitätsuntersuchungen an oxidhaltigen Graphitproben mit Hilfe von radioaktiven Isotopen durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, daß die hier beobachteten Abweichungen auf Inhomogenitäten zurückzuführen sind, da diese sich auf Grund des Abstandsgesetzes ungünstig auswirken. Wie sich aus den Mischversuchen ergab, reichen bei Verwendung von Fliehkraftkugelmøhlen Arbeitszeiten von 15 min, wie wir sie benutzten, zur einwandfreien Vermischung von Spurenelementen mit der Matrix nicht aus.

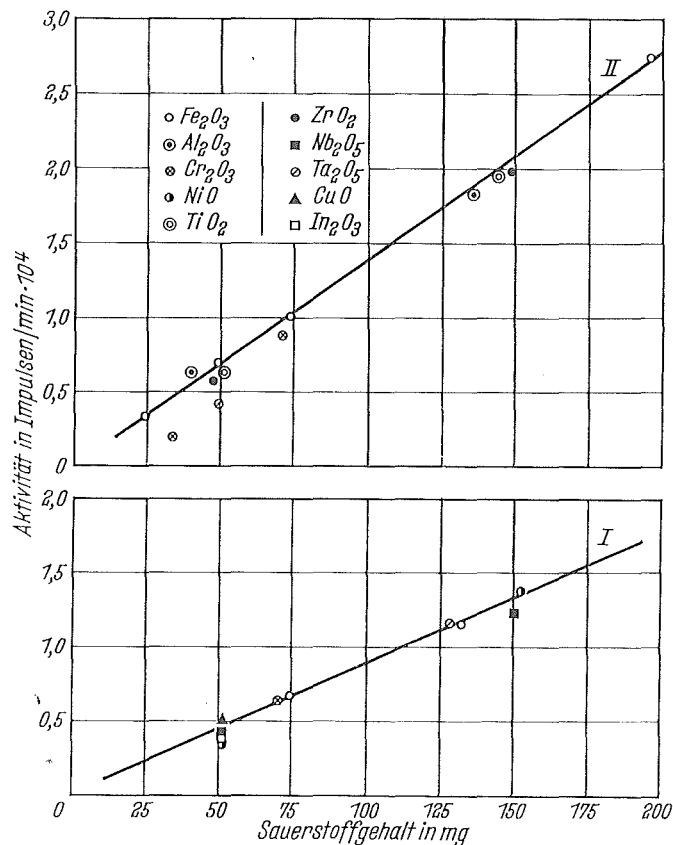


Abb. 12. Sättigungsaktivitäten von Eisenpreßlingen mit verschiedenen Oxiden bei konstanter Quellstärke. I und II: Untersuchungen zu verschiedenen Zeiten mit verändertem Brennfleck

Tabelle 2. Kernreaktionen der im Stahl möglicherweise vorhandenen Elemente mit schnellen Neutronen

Element	Relative Häufigkeit in %	Kernreaktion	Wirkungsquerschnitt ($E_n = 14 \text{ MeV}$) in barn	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Energien der γ -Quanten in MeV und Anteil in (%)	Energien der anderen Strahlung in MeV und Anteil in (%)
$^{13}\text{Al}^{27}$	100	$\text{Al}^{27}(n, p) \text{Mg}^{27}$	0,07	9,45 m	0,843 (70), 1,015 (30)	β^- : 1,75 (70), 1,59 (30)
$^{13}\text{Al}^{27}$	100	$\text{Al}^{27}(n, \alpha) \text{Na}^{24}$	0,11	14,9 h	2,75 (100), 1,37 (100)	β^- : 1,394 (100)
$^{14}\text{Si}^{28}$	92,27	$\text{Si}^{28}(n, p) \text{Al}^{28}$	$0,22 \pm 0,05$	2,27 m	1,78 (100)	β^- : 2,87 (100)
$^{14}\text{Si}^{29}$	4,68	$\text{Si}^{29}(n, p) \text{Al}^{29}$	$0,10 \pm 0,03$	6,56 m	1,28 (85), 2,43 (15)	β^- : 2,5 (85), 1,4 (15)
$^{14}\text{Si}^{30}$	3,05	$\text{Si}^{30}(n, \alpha) \text{Mg}^{27}$	$0,080 \pm 0,016$	9,45 m	0,843 (70), 1,015 (30)	β^- : 1,75 (70), 1,59 (30)
$^{15}\text{P}^{31}$	100	$\text{P}^{31}(n, p) \text{Si}^{31}$	0,077	2,62 h	1,26 (0,07)	β^- : 1,48 (100)
$^{15}\text{P}^{31}$	100	$\text{P}^{31}(n, \alpha) \text{Al}^{28}$	$0,150 \pm 0,030$	2,27 m	1,78 (100)	β^- : 2,87 (100)
$^{16}\text{S}^{34}$	4,21	$\text{S}^{34}(n, p) \text{P}^{34}$	$0,085 \pm 0,040$	12,4 s	2,1 (25), 4,0 (0,2)	β^- : 5,1 (75), 3,0 (25)
$^{16}\text{S}^{34}$	4,21	$\text{S}^{34}(n, \alpha) \text{Si}^{31}$	$0,140 \pm 0,030$	2,62 h	1,26 (0,07)	β^- : 1,48 (100)
$^{22}\text{Ti}^{46}$	7,95	$\text{Ti}^{46}(n, p) \text{Sc}^{46 \text{ m}}$	0,53	20 s	0,14	IT: 0,14, CE
		Sc^{46}		84 d	1,12 (100), 0,89 (100)	β^- : 0,36 (100)
$^{48}\text{Ti}^{48}$	73,45	$\text{Ti}^{48}(n, 2n) \text{Ti}^{47}$	0,50	stabil	—	—
$^{49}\text{Ti}^{49}$	5,51	$\text{Ti}^{49}(n, p) \text{Sc}^{49}$	0,029	57 m	keine γ	β^- : 2,0 (100)
$^{50}\text{Ti}^{50}$	5,34	$\text{Ti}^{50}(n, p) \text{Sc}^{50}$	0,027	1,7 m	1,59 (100), 1,17 (100)	β^- : 3,5 (100)
$^{51}\text{V}^{51}$	99,76	$\text{V}^{51}(n, p) \text{Ti}^{51}$	$0,027 \pm 0,004$	5,8 m	0,323 (95)*, 0,093 (4)*, 0,061 (1)*	β^- : 2,13 (95), 1,52 (5)
$^{50}\text{Cr}^{50}$	4,31	$\text{Cr}^{50}(n, 2n) \text{Cr}^{49}$	0,027	41,8 m	0,089 (30), 0,15 (15), 0,06 (1)	β^+ : 1,54 (50)*, 1,39 (35)*, 0,073 (15)*, CE (6)
$^{52}\text{Cr}^{52}$	83,76	$\text{Cr}^{52}(n, p) \text{V}^{52}$	$0,070 \pm 0,011$	3,76 m	1,44 (100)	β^- : 2,47 (100)
$^{55}\text{Mn}^{55}$	100	$\text{Mn}^{55}(n, \alpha) \text{V}^{52}$	$0,030 \pm 0,012$	3,76 m	1,43 (100)	β^- : 2,47 (100)
$^{54}\text{Fe}^{54}$	5,84	$\text{Fe}^{54}(n, 2n) \text{Fe}^{53}$	0,015	8,9 m	0,37	β^+ : 2,6
$^{56}\text{Fe}^{56}$	91,68	$\text{Fe}^{56}(n, p) \text{Mn}^{56}$	$0,110 \pm 0,010$	2,58 h	0,85 (100)*, 1,81 (30)*, 2,12 (15)*, 2,65 (1,8)*, 2,98 (0,4)*	β^- : 2,81 (50), 1,04 (30), 0,65 (20)
$^{59}\text{Co}^{59}$	100	$\text{Co}^{59}(n, \alpha) \text{Mn}^{56}$	$0,031 \pm 0,003$	2,58 h	0,85 (100)*, 1,81 (30)*, 2,12 (15)*, 2,65 (1,8)*, 2,98 (0,4)*	β^- : 2,81 (50), 1,04 (30), 0,65 (20)
$^{60}\text{Ni}^{60}$	26,16	$\text{Ni}^{60}(n, p) \text{Co}^{60 \text{ m}}$	0,24	10,47 m	0,059 (99,7), 1,33 (0,3)	IT: 0,059 (99,7), β^- : 1,54 (0,3), CE
$^{61}\text{Ni}^{61}$	1,25	$\text{Ni}^{61}(n, p) \text{Co}^{61}$	$0,180 \pm 0,025$	1,65 h	0,072 (100)	β^- : 1,22 (95)
$^{63}\text{Cu}^{63}$	69,1	$\text{Cu}^{63}(n, 2n) \text{Cu}^{62}$	0,50	9,73 m	0,66 (2), 0,85 bis 2,24	β^+ : 2,91
$^{65}\text{Cu}^{65}$	30,9	$\text{Cu}^{65}(n, 2n) \text{Cu}^{64}$	$1 \pm 0,1$	12,8 h	1,34 (0,5)	EC: (43), β^- : 0,57 (38), β^+ : 0,66 (19)
$^{90}\text{Zr}^{90}$	51,46	$\text{Zr}^{90}(n, 2n) \text{Zr}^{89 \text{ m}}$	$0,080 \pm 0,040$	4,4 m	0,588 (93), 1,53 (7)	IT: (93), EC: (5), β^+ : 0,9, 2,4, CE: (37)
$^{93}\text{Nb}^{93}$	100	$\text{Nb}^{93}(n, \alpha) \text{V}^{90}$	$0,010 \pm 0,001$	64,8 h	1,73 (0,02)	β^- : 2,27 (100), CE: (0,02)
$^{92}\text{Mo}^{92}$	15,86	$\text{Mo}^{92}(n, 2n) \text{Mo}^{91 \text{ m}}$	0,19	65 s	0,65 (60), 1,54 (22), 1,21 (16)	IT: (60), β^+ : 2,5 bis 3,99, CE: (3)
		Mo^{91}		15,5 m	keine γ	β^+ : 3,44
$^{97}\text{Mo}^{97}$	9,45	$\text{Mo}^{97}(n, p) \text{Nb}^{97 \text{ m}}$	$0,11 \pm 0,05$	60 s	0,75 (100)	IT: 0,75, CE: (1)
		Nb^{97}		74 m	0,67 (99), 1,02 (1)	β^- : 1,27 (100)
$^{115}\text{In}^{115}$	95,77	$\text{In}^{115}(n, 2n) \text{In}^{114 \text{ mm}}$	1,9	42 ms	0,31 (100)	IT
		$\text{In}^{114 \text{ m}}$		50 d	0,19(500)*, 0,56(100)*, 0,72(100)*	IT: (96), EC: (4), CE: (80)
$^{181}\text{Ta}^{181}$	100	$\text{Ta}^{181}(n, 2n) \text{Ta}^{180 \text{ m}}$	$0,9 \pm 0,2$	8,15 h	0,093 (41), 0,102 (9)	EC: (83), β^- : 0,70(8), 0,60(9), CE: (37)

Es bedeuten: IT = Isomerenzerfall; EC = Elektroneneinfang; CE = Konversionselektronen; Halbwertszeit in: a = Jahre; d = Tage; h = Stunden; m = Minuten; s = Sekunden; ms = Millisekunden; *) = relative Häufigkeit.

2.24

Die Aktivierung von Stahlproben

Nach den günstigen Ergebnissen der Sauerstoffaktivierung an Preßlingen aus Eisenpulver und Oxiden wurde die Brauchbarkeit der (n,p)-Kernreaktion für die Sauerstoffbestimmung in Stahl untersucht. Wie sich aus Tabelle 3 ergibt, erfolgten die Untersuchungen an einer Anzahl unlegierter und verschieden hochlegierter Stähle, die teilweise mit Aluminium beruhigt waren. Aus Gründen der Bestrahlungs- und Zählgeometrie sowie der günstigsten Transportmöglichkeit der aktivierten Stahlkörper wurden zylindrische Proben mit einem ungefähren Gewicht von 50 g verwendet. Die Sauerstoffgehalte in ppm ergaben sich aus den Sättigungsaktivitäten der auf 50 g bezogenen Stähle. Zur Kontrolle der eigenen Meßdaten wurden Vergleichsuntersuchungen nach dem Vakuumheißeextraktionsverfahren und dem Trägergasverfahren durchgeführt^{*)}. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 13 zusammengestellt. Hierbei sind neben dem Mittelwert für jede Probe die größten Streuwerte aus je 3 bis 15 Einzelbestimmungen nach den herkömmlichen und dem aktivierungsanalytischen Verfahren aufgeführt. Wie sich aus dieser Zusammenstellung ergibt, liegen die nach den Schmelzextraktionsverfahren und die durch Aktivierung ermittelten Ergebnisse jeweils in der gleichen Größenordnung. Auffallend ist jedoch, daß die Streubereiche bei den Ergebnissen aus der Aktivierungsanalyse zum Teil wesentlich enger liegen als die nach herkömmlichen Verfahren ermittelten. Dieser Vorteil der Aktivierung liegt vor allem in der Verwendungsmöglichkeit größerer Stahlkörper begründet, wodurch die Ungleichmäßigkeiten der Proben weitgehend ausgeschaltet werden. Hinzu kommt die geringe Fehlerwahrscheinlichkeit bei der Registrierung der hochenergetischen Gammaquanten.

Um eine Aussage über die Zuverlässigkeit der durchgeführten Messungen nach den konventionellen und dem aktivierungsanalytischen Verfahren zu erhalten, wurden für sämtliche Proben die Standardabweichung σ bzw. die relative Standardabweichung in Prozent ($\sigma_{rel.} = \sigma / \bar{x} \cdot 100$) berechnet.

Das Ergebnis aus je 3 bis 15 Einzelmessungen ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Neben den relativen Standardabweichungen für die einzelnen Mittelwerte ist $\sigma_{rel.}$ für beide Verfahren aus den 16 Mittelwerten angegeben. Der Sauerstoffgehalt der untersuchten Proben reicht von etwa 40 bis 1200 ppm. Die Berechnung erfolgte wegen der stark schwankenden Mittelwerte in den Gruppen nach

^{*)}

Für die freundliche Durchführung der Vergleichsanalysen nach den herkömmlichen Verfahren möchte ich den Herren Dr. K.H. Günther, Bochumer Verein für Gußstahlfabrikation AG, u. Ing. H. Lemm, August-Thyssen-Hütte AG, herzlich danken.

$$\sigma_{\text{rel.}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\delta i}{\bar{x}}\right)^2}{N - g}} \quad (98) \quad (2;5)$$

wobei $\frac{\delta i}{\bar{x}}$ die relative Abweichung,

N die Anzahl sämtlicher Meßwerte der verschiedenen Stahlproben und
g die Anzahl von Gruppen, innerhalb deren die Meßwerte gemittelt
wurden, darstellen.

Danach spricht die geringere relative Standardabweichung für das
aktivierungsanalytische Verfahren. Es muß betont werden, daß durch
eine automatisch arbeitende pneumatische Anlage eine weitere Ver-
besserung des Verfahrens und damit der Ergebnisse zu erwarten ist.

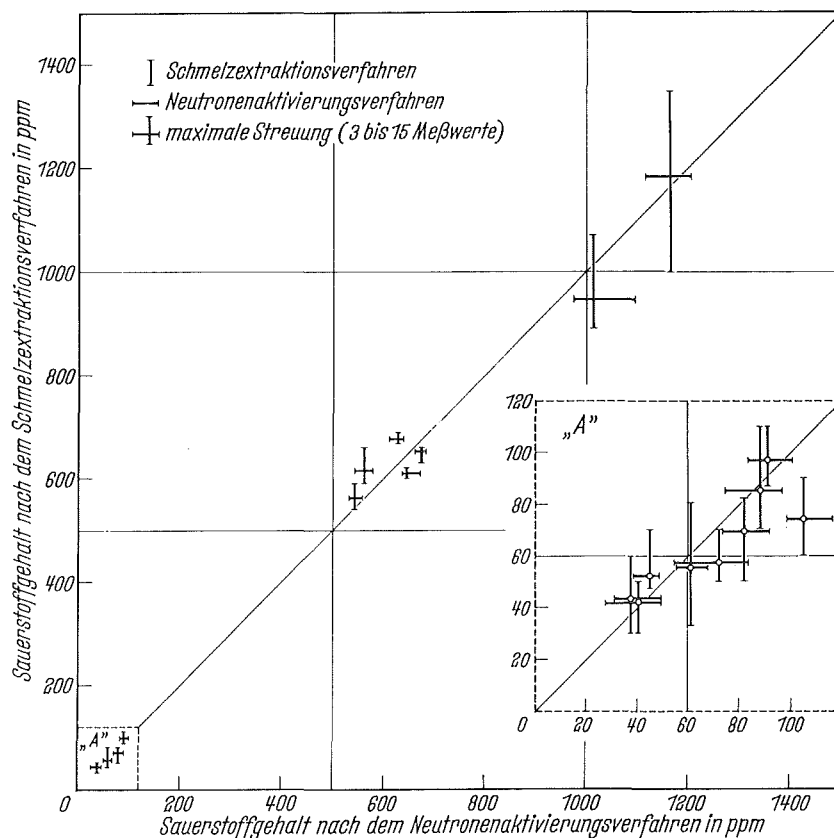


Abb. 13. Vergleich der nach den Heiextraktionsverfahren (Vakuum- und Trägergasverfahren) und dem Neutronenaktivierungsverfahren ermittelten Sauerstoffgehalte

Tabelle 3 Vergleich der Sauerstoffgehalte, die nach dem Aktivierungsverfahren und den herkömmlichen Verfahren ermittelt wurden

Stahl- proben Nr.	Legierungselemente			Herkömmliche Verfahren			Aktivierungsanalyse				
	Cr	Ni in %	Mo	Mittel- wert \bar{x} in ppm	Zahl der Einzelbe- stimmungen	σ in ppm	$\sigma_{rel.}$ in %	Mittel- wert \bar{x} in ppm	Zahl der Einzelbe- stimmungen	σ in ppm	$\sigma_{rel.}$ in %
1	unlegiert			41,9	8	$\pm 6,3$	$\pm 15,0$	40,6	10	$\pm 6,6$	$\pm 16,2$
3	unlegiert			43,6	9	$\pm 11,3$	$\pm 25,9$	37,5	9	$\pm 5,6$	$\pm 14,9$
5	-	0,015	-	948	6	± 51	$\pm 5,4$	1014	14	$\pm 31,7$	$\pm 3,1$
7	unlegiert			69,4	11	$\pm 12,1$	$\pm 17,4$	81,8	4	$\pm 9,8$	$\pm 12,0$
9	1,45	-	0,27	52,3	10	$\pm 6,4$	$\pm 12,2$	44,8	4	$\pm 4,7$	$\pm 10,5$
11	3,0	-	0,31	57,3	8	$\pm 8,6$	$\pm 15,0$	72,8	15	$\pm 6,8$	$\pm 9,3$
15	13,7	-	1,07	74,1	9	$\pm 8,6$	$\pm 11,6$	105,7	5	$\pm 8,1$	$\pm 7,7$
17	17,4	-	0,24	97,0	8	$\pm 9,4$	$\pm 9,7$	91,2	4	$\pm 7,2$	$\pm 7,9$
19	25,0	21,0	0,25	85,1	10	$\pm 12,1$	$\pm 14,2$	87,9	3	$\pm 11,9$	$\pm 13,5$
21	29,5	-	-	55,8	10	$\pm 16,9$	$\pm 30,3$	60,9	4	$\pm 5,3$	$\pm 8,7$
23	unlegiert			1184	8	$\pm 43,6$	$\pm 3,7$	1164	8	$\pm 31,5$	$\pm 2,7$
604	unlegiert			610	4	$\pm 11,5$	$\pm 1,9$	645	6	$\pm 15,2$	$\pm 2,4$
785	unlegiert			677,5	4	$\pm 9,6$	$\pm 1,4$	628	5	$\pm 12,0$	$\pm 1,9$
786	unlegiert			652,5	4	$\pm 15,0$	$\pm 2,3$	675	3	$\pm 11,6$	$\pm 1,7$
805	unlegiert			562,5	4	$\pm 22,2$	$\pm 4,0$	543	6	$\pm 7,8$	$\pm 1,4$
839	unlegiert			615	4	$\pm 31,1$	$\pm 5,1$	562	5	$\pm 12,9$	$\pm 2,3$
Sämtliche Proben:				N = 117 g = 16 $\pm 16,3$ %			N = 105 g = 16 $\pm 9,04$ %				

3. DIE SAUERSTOFFANALYSE DURCH HEISSEXTRAKTION

3.1

Das Wesen der Heiextraktionsverfahren

=====

In Kap. 2.2 wurde bereits im Zusammenhang mit der Sauerstoffanalyse in Sthlen auf einige Fehlerquellen bei den Heiextraktionsverfahren hingewiesen. Sowohl die Vakuumheißextraktionsmethode als auch das Trägergasverfahren wurden im Hinblick auf die Sauerstoffbestimmung in Sthlen bzw. reinen Metallen entwickelt, in letzter Zeit allerdings auch auf die O₂-Analyse von Legierungen, Carbiden, Nitriden etc. ausgedehnt. Zwischen der Entgasung im Vakuum und im Inertgasstrom (meist Argon) unter Atmosphärendruck besteht ein grundsätzlicher Unterschied, der sich auch in der Ausführung der Anlagen und der Versuchsmethodik bemerkbar macht. Die Grundreaktion des Sauerstoffabbaues ist allerdings bei beiden Verfahren gleich. Der in Form von Oxideinschlssen in der Probe vorhandene Sauerstoff wird durch thermochemische Reaktion in einem kohlenstoffgesttigten Metallbad (meist Eisen, bei hochschmelzenden Materialien auch Platin) bei Temperaturen von etwa 1600° bis 2300°C (je nach Ausgangsprodukt) entsprechend folgender Gleichung in Kohlenmonoxid überführt:



Die Reaktion findet in einem Graphittiegel statt. Der bei der Reduktion der Oxide verbrauchte Kohlenstoff wird also nachgeliefert. Beheizt wird der Schmelzofen entweder induktiv oder durch Kohlewiderstandsheizung. Den Gleichgewichtsbedingungen gemäß ist ein vollständiger Reaktionsablauf nur dann möglich, wenn das über der Schmelze vorhandene Kohlenmonoxid stets entfernt wird.

Bei der Vakuummethode (rd. 10⁻⁵ Torr) pumpt man das entbundene Gasgemisch kontinuierlich ab und sammelt es mit Hilfe einer Tpler-Pumpe. Nach der chromatographischen Trennung von H₂, N₂ etc. an einer Kohlesule erfolgt die volumetrische Bestimmung des CO mit einer Mikrogasbrette.

Beim Trägergasverfahren hingegen wird das CO durch einen steten Argonstrom aus der Reaktionszone entfernt, zur Oxydation über Schtze-Reagens (J₂O₅ auf Kieselgel) geleitet und das nun vorliegende CO₂ durch coulometrische Titration bestimmt.

3.2

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Urancarbiden durch Heiß-

=====

extraktion als Beispiel

=====

Das Problem der Ermittlung des Sauerstoffgehaltes in Urancarbiden ist ähnlich wie das der Sauerstoffbestimmung in hochschmelzenden Metallen bzw. Carbiden nicht befriedigend gelöst. In den bisher bekannt gewordenen Arbeiten bediente man sich zur Analyse ausschließlich der beiden Heiextraktionsverfahren. Auch die eigenen Untersuchungen wurden mit diesen konventionellen Methoden durchge-

führt. Die bei der Sauerstoffbestimmung in Stahl mit Erfolg eingesetzte Aktivierungsanalyse mit 14,5 MeV-Neutronen versagt bei Kernbrennstoffen, besonders bei der Analyse geringer Sauerstoffverunreinigungen. Das ist darauf zurückzuführen, daß bei Neutronenbeschuß durch Kernspaltung Spaltprodukte entstehen, die durch Emission hochenergetischer γ -Quanten (Summenpeaks) das O_2 -Ergebnis beeinflussen.

Bevor nun auf die bisher publizierten Arbeiten^{99 bis 102)} und die eigenen Beobachtungen¹⁰³⁾ bei der Entwicklung einer brauchbaren Sauerstoffbestimmungsmethode für Urancarbide eingegangen wird, soll kurz über den derzeitigen Stand der Kernbrennstoffentwicklung und die Bedeutung des Sauerstoffeinflusses auf die Beständigkeit von Urancarbiden berichtet werden.

3.21 Die Bedeutung des Sauerstoffeinflusses für die Beständigkeit von Urancarbiden

Im Zuge der Entwicklung von Leistungsreaktoren haben neben dem Uran und einigen seiner Legierungen auch hochschmelzende Kernbrennstoffe Bedeutung erlangt. Von den bekannten keramischen Uranverbindungen wird z.Zt. vor allem das UO_2 als Brennstoff eingesetzt. Seit geraumer Zeit gilt jedoch auch dem Gebiet der Carbide besonderes Interesse. Dies ist vor allem auf ihr günstiges Temperaturverhalten (Schmelzpunkt, Wärmeleitfähigkeit) zurückzuführen. Die Urancarbide sind allerdings im Gegensatz zum UO_2 wegen ihrer hohen Oxydations- und Korrosionsanfälligkeit in wassergekühlten Reaktoren, die den Hauptanteil der Leistungsreaktoren mit keramischen Brennstoffen stellen, nicht zu verwenden. Ihre Zukunft liegt vielmehr in Reaktoren mit Gas- (He) bzw. Flüssigmetallkühlung (Na). In Tabelle 4 sind eine Reihe von Daten wie Gitterparameter, Dichte, Wärmeleitfähigkeit sowie Beispiele über die Verwendung einiger Uranverbindungen nebeneinandergestellt.

Als Urancarbide sind UC , U_2C_3 und UC_2 bekannt. Wie sich aus Untersuchungen^{104 bis 107)} ergab, ist der Sauerstoffgehalt für die Grenzen der Stabilitätsbereiche dieser Phasen von besonderer Bedeutung. So wird z.B. die UC_2 -Phase durch Sauerstoff stabilisiert. Es genügen dabei Gehalte von einigen Hundert ppm, um die Bildung von U_2C_3 zu unterdrücken. Nimmt andererseits der Sauerstoffwert auf etwa 100 ppm ab, zerfällt UC_2 bei Temperaturen unterhalb von 1500 bis 1600°C in U_2C_3 und C. Zur endgültigen Klärung des Sauerstoffeinflusses auf diese Zusammenhänge ist deshalb die Kenntnis der genauen O_2 -Gehalte unumgänglich. Diese Forderung gilt in ähnlicher Form für den Stickstoffgehalt, da die Phasenstabilität auch durch Stickstoff beeinflusst wird. Genaue Sauerstoffangaben sind weiterhin aus folgendem Grunde wichtig. Der Sauerstoff liegt als UO_2 gebunden in der Carbidmatrix oder als $U(C,O)$ -Mischkristall vor. Bei hohen Arbeitstemperaturen ist daher im Innern des Brennelementes eine Reaktion der oxidischen Komponente mit den Urancarbiden bzw. mit der Graphithülle zu CO möglich. Als Folge wäre eine Beschädigung des Hüllmaterials durch die Bildung von unterstöchiometrischem UC denkbar.

Tabelle 4

Einsatzmöglichkeiten verschiedener Brennstoffarten für Leistungsreaktoren

Brennstoff- art	Schmelzpunkt [°C]	Gitterstruktur	Dichte		Wärmeleitfähigkeit			Möglicher Einsatz f. Leistungsreaktoren 1. Moderator 2. Hüllenmaterial 3. Kühlmittel
			g/cm ³	gU/cm ³	$\lambda \cdot 10^2$ 25 °C	[cal/cm . sec. °C] 400 °C	1000 °C	
U-Metall	1132	α -U 25-668°C Orthorb. β -U 668-775 Tetrag. γ -U 775-1132 Kub.rz.	19,4 18,11 18,06	19,4 18,11 18,06	6,5	8,2	~15	z.B. Calder-Hall-Typ 1. Graphit 2. Mg-Legierung 3. CO ₂
UO ₂	ca. 2800	Kub. flz. (CaF ₂) keine Umwandlung	10,97	9,6	2,36	1,38	0,82	z.B. Siedewasser bzw. Druckwasserreaktoren 1. H ₂ O oder D ₂ O 2. leg. Stahl od. Zircaloy-2 3. H ₂ O oder D ₂ O
UC	ca. 2450	Kub. flz. (NaCl) keine Umwandlung	13,63	12,97	6,5	5,1	4,8	1. Na-Graphit od. org.Flüssigkt. 2. leg. Stahl 3. Na oder organ. Flüssigkeiten
U ₂ C ₃	-	Kub. rz. (Pu ₂ C ₃) >1700°C Zerfall in UC und UC ₂	12,88	11,97				
UC ₂	ca. 2500	<1800°C Tetrag.rz. >1800°C Kub. flz.	11,68	10,60				1. Graphit 2. Graphit 3. He

Aus der Literaturübersicht in Tabelle 5 wird deutlich, daß bei den bisherigen Arbeiten die Sauerstoffanalyse in Urancarbiden mit Hilfe der konventionellen Heiextraktionsverfahren erfolgte. Hierbei wurde in allen Fällen die Platinbadmethode angewendet, sieht man von der O₂-Analyse sogen. coated particles ab (mit pyrolytischem Graphit umhüllte Brennstoffpartikel), wo die badlose Methode benutzt wurde. Die eigenen Versuche unter Verwendung der Badmethode begannen wir aus kostentechnischen Gründen (Platin: Bad- und Kapselkosten) gemäß nachfolgender theoretischer Überlegungen mit den Übergangsmetallen als Bädern, weil die Methode zum Serviceanalysenverfahren ausgebaut werden sollte. Außerdem ist geplant, das Verfahren auch auf die O₂-Bestimmung in UC-ZrC-Mischkristallen auszudehnen, bei denen Pt- und Fe-Bäder wegen unvollständiger Auflösung der Proben unbefriedigende Ergebnisse lieferten¹⁰⁸).

Tabelle 5

Die Sauerstoffanalyse in Urancarbiden

Material	Heiß- extrak- tions- Methode	Badma- terial	Extraktions- temperatur [°C]	Genauigkeit	Lite- ratur
UC	Träger- gas	Pt	2120	Probengewicht 100 mg bei O ₂ -Gehalten von 500 bis 5000 ppm $\sigma_{\text{rel}} \pm 2,6 \%$	99
UC	Vakuum	Pt	1960	Extraktionszeit 10 - 15 min Probengewicht 40 - 80 mg $\sigma_{\text{rel}} \text{rd.} \pm 5 \%$	100
UC	Vakuum	Pt	2200	$\sigma_{\text{rel}}(3140 \text{ ppm O}_2) \pm 6,5 \%$ (bei 8 Proben) $\sigma_{\text{rel}}(8190 \text{ ppm O}_2) \pm 3,1 \%$ (bei 8 Proben)	101
UC Coated Particles	Träger- gas	ohne Bad	2400-2800	$\sigma_{\text{rel}}(75 \text{ ppm O}_2) \pm 12 \%$ (bei 15 Proben) $\sigma_{\text{rel}}(\text{rd. } 1000 \text{ ppm O}_2) \pm 10 \%$ (bei 79 Proben)	102

3.22

Versuchsbedingungen

Als Probenmaterial verwendeten wir in allen Fällen geschmolzene Urancarbide ($\sim 4,9 \text{ }^{\text{W}}/\text{o C}$) (Fa. Nukem). Da Urancarbide sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind, mußten alle vorbereitenden Arbeiten, besonders das Pulverisieren der Substanz, unter Inertgas durchgeführt werden. Wir benutzten dazu eine Glovebox, die längere Zeit mit Reinstargon gespült wurde. Nach 20minütigem Pulverisieren des in Form kompakter Stücke gelieferten Carbids in einem Achatmörser wurde gesiebt und die Fraktion zwischen 62 und 105μ für alle Pulverproben zur Analyse benutzt. Neben den Pulverproben wurde eine gleiche Anzahl von UC-Proben in Form kleiner Stückchen (d.h. mehrere Stückchen pro Probe) hergestellt.

Die Analysensubstanz füllten wir in kleine Kapseln aus Silberstahl ($5 \text{ mm } \varnothing$, 11 mm Länge, 1 mm Wandstärke, Gewicht ca. 1 g), die wegen ihres geringen Gehaltes an Sauerstoff und dessen homogener Verteilung im Material als Probenbehälter gut geeignet waren. Der Deckel der Kapseln hatte einen konischen Sitz, so daß nach sorgfältigem Verschließen Luftdichtigkeit gewährleistet war. Das Gewicht der zu analysierenden Proben lag zwischen 50 u. 150 mg bei einem Sauerstoffgehalt der Carbide von $2000 - 2500 \text{ ppm}$. Die Einwaage wurde durch Differenzwägung festgestellt.

Für die Analysen stand eine Apparatur zur Verfügung (Fa. Ströhlein), mit der beide üblichen Extraktionsverfahren durchgeführt werden konnten. (Leistung des Transduktors für die Kohle-Widerstandsheizung 15 KVA ; Coulometer Modell 6A, Gaschromatograph mit Präzisionsazotometer nach Janák).

Die Apparatur war betriebsbereit, wenn:

- 1.) für das Argon-Trägergasverfahren nach dem Ausheizen der Graphittiegel bei 2000°C (gewöhnlich nach 2h) ein Blindwert von höchstens $4 \cdot 10^{-4} \text{ ml O}_2/\text{min}$ erreicht war,
- 2.) für die Vakuumheißextraktionsmethode nach dem Ausheizen bei gleicher Temperatur (nach ca. 3h) der Leerwert unter $8 \cdot 10^{-4} \text{ ml O}_2/\text{min}$ gesunken war,

und nach dem Entgasen der Bäder bei den entsprechenden Arbeitstemperaturen wiederum obige Leerwerte erreicht wurden.

3.23

Thermodynamische Betrachtungen

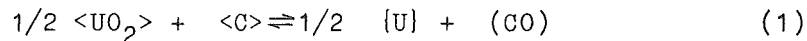
Bei der Entwicklung einer Heißextraktionsmethode zur Bestimmung der Sauerstoffverunreinigungen in den Urancarbiden spielt die Wahl des geeigneten Metallbades die ausschlaggebende Rolle. An dieses Metall werden dabei folgende Forderungen gestellt:

- 1.) Geringere Affinität zu Sauerstoff und Stickstoff als Uran,
- 2.) hohe Löslichkeit für Kohlenstoff (keine Bildung beständiger Carbide),
- 3.) schnelle Auflösung der Carbidproben unter Bildung einer Uranlegierung mit niedrigem Dampfdruck. (Vermeidung von Getterung).

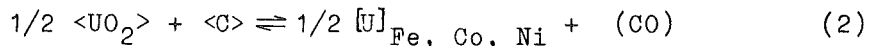
Da die unter Punkt 1 und 2 genannten Forderungen vor allem von den Übergangselementen Eisen, Kobalt und Nickel erfüllt werden, deren Schmelzen deshalb neben der von Platin fast ausschließlich bei den Heiextraktionsverfahren Verwendung finden, sollte ihre Brauchbarkeit auch für das vorliegende Problem untersucht werden.

ber die Reaktionen der einzelnen Metallbder mit den Urancarbiden sind im Zusammenhang mit den Heiextraktionsmethoden bisher keine Untersuchungen veröffentlicht worden. Es sollen deshalb zuerst die hierbei möglichen Reaktionen des UO_2 mit Kohlenstoff thermodynamisch diskutiert werden. Sie wurden im wesentlichen in einer Publikation von Sloman, Harvey und Kubaschewski behandelt. In dieser Arbeit sind die grundlegenden Reaktionen und deren thermodynamische Daten für eine Reihe von Oxidsystemen zusammengefat^{109,110}). Für das Uranoxid dürfen vor allem folgende Reaktionstypen in Frage kommen:

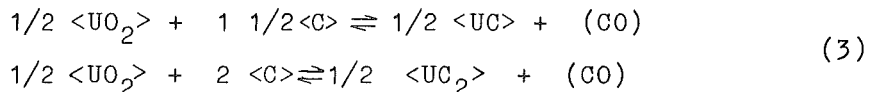
- 1.) Das UO_2 reagiert mit dem Kohlenstoff im Metallsumpf unter Bildung von Kohlenmonoxid und flüssigem Uranmetall nach folgender Gleichung:



- 2.) Die Reaktion verläuft wie unter 1.). Das flüssige Uranmetall wird jedoch zusätzlich in der geschmolzenen Badflüssigkeit gelöst:



- 3.) Das Oxid reagiert mit Kohlenstoff unter Bildung von CO und UC bzw. UC_2 nach:



In Abb. 14 sind zu jeder dieser Reaktionen der jeweilige Partialdruck p_{CO} als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei der Berechnung der möglichen Carbidbildung wurde nur die Reaktion zu UC_2 berücksichtigt, da die thermodynamischen Daten von UC und UC_2 im betrachteten Temperaturbereich ähnlich sind. Außerdem konnte aus Mangel an entsprechenden Literaturwerten die Reaktion 2 nur für den Fall der Legierungsbildung mit Eisen diskutiert werden. Wie die Ergebnisse (Abb. 14) zeigen, werden die höchsten CO-Partialdrucke bei den Reaktionen 2 und 3 erhalten. Die freie Reaktionsenthalpie ist also sowohl bei der Lösung des flüssigen Urans im Fe-Bad als auch bei der Carbidbildung stark negativ. Welche der einzelnen Reaktionen tatsächlich abläuft, läßt sich natürlich nur vermuten. Auf Grund der thermodynamischen Beziehungen wird beim Angebot von genügend Kohlenstoff die Reaktion im Fe-Bad bis zur Bildung des Carbides ablaufen. Dieses liegt dann bei den herrschenden Arbeitsbedingungen ($>1700^\circ\text{C}$, eisenreiche Schmelze) im Fe-Sumpf gelöst vor, wie das Phasendiagramm des Dreistoffsystems U-C-Fe zeigt.¹¹¹)

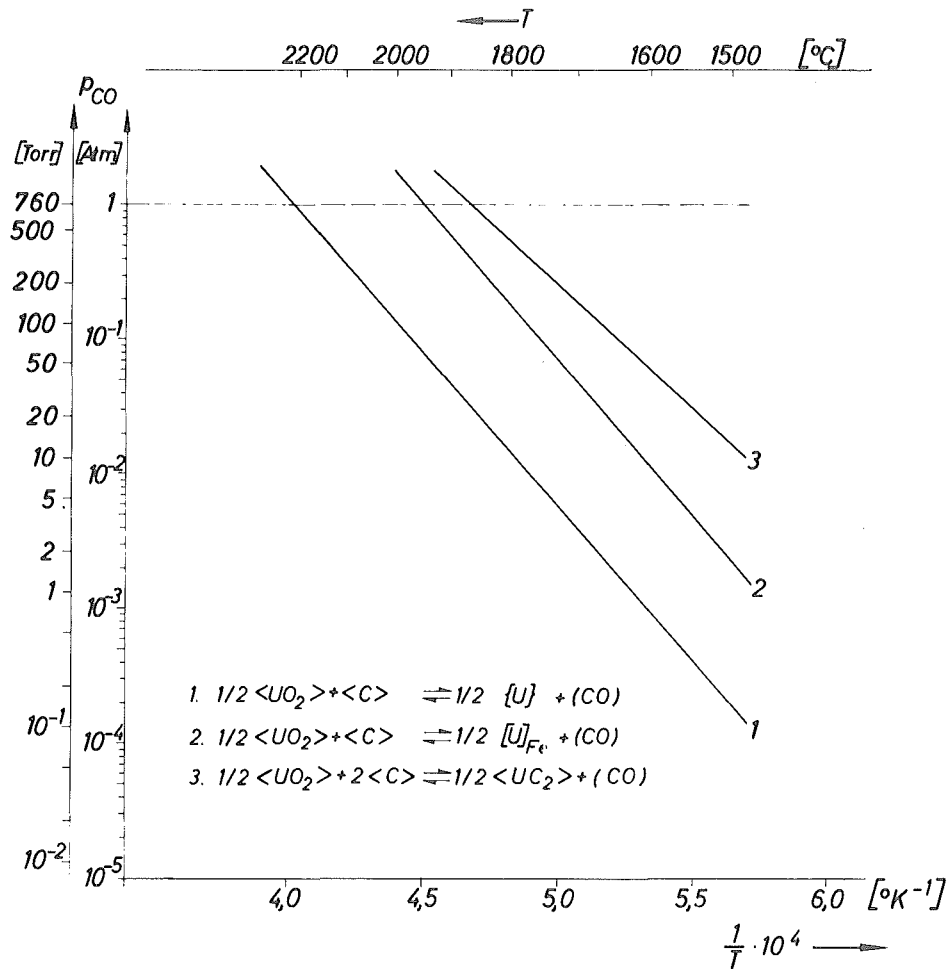


Abb. 14. Der Partialdruck p_{CO} als Funktion der Temperatur

Im Gegensatz zum Eisen bildet sich bei der Reaktion der Urancar-
bide mit Nickel die intermetallische Verbindung UNi_5 , d.h. im Ni-
Bad kann vermutlich mit einer besonders schnellen Auflösung der
Carbidmatrix und einem dadurch begünstigten Abbau des UO_2 mit kur-
zen Analysenzeiten bei der Sauerstoffbestimmung gerechnet werden.
Das Kobalt sollte sich nach den Phasendiagrammen ähnlich wie das
Nickel verhalten.

Auf Grund dieser Überlegungen dürfte - je nach vorliegendem Bad-
metall - bei der O_2 -Bestimmung entweder die Reaktion 2 oder 3 be-
vorzugt ablaufen. Wie sich dabei aus den entsprechenden CO-Partial-
drucken ergab, sollte eine Arbeitstemperatur von nur $1800^\circ C$ eine
schnelle, vollständige Entgasung der Proben nicht ermöglichen.
Tatsächlich ist das auch der Fall, wie die durch Heißextraktion
gewonnenen Sauerstoffgehalte in den Tabellen 6 und 7 zeigen.

Das gilt besonders für die Trägergasmethode, da eine schnelle Entga-

sung durch Bildung von Gasblasen nur dann vor sich geht, wenn der Gleichgewichtsdruck p_{CO} in der Schmelze den außen herrschenden Gesamtdruck um mehr als 10 Torr übersteigt.¹¹²⁾

Legt man eine Arbeitstemperatur von 2000°C zu Grunde, so beträgt der Partialdruck p_{CO} bei den Reaktionen 2 und 3 mehr als 1 atm. Bei dieser Temperatur liegt allerdings der Dampfdruck der verwendeten Badmetalle bereits bei 3 bis 4 Torr. Im Hochvakuum ist deshalb mit der Verdampfung dieser Elemente und der Bildung von Metallfilmen an kalten Stellen des Extraktionsgefäßes zu rechnen, wodurch die Gefahr einer Getterung der Reaktionsgase erhöht wird. Die Beeinflussung der Meßwerte durch den ausgezeichneten Getter Uran darf man im vorliegenden Fall vernachlässigen, weil der Dampfdruck des Uranmetalls bei 2000°C um den Faktor 100 geringer ist als der der Übergangsmetalle. Hinzu kommt, daß die Uranverdampfung aus den sich bildenden Uranlegierungen noch wesentlich geringer ist.

3.24 Der Einfluß der Badzusammensetzung, der Entgasungstemperaturen und der Korngröße der UC-Matrix auf die Sauerstoffwerte

3.241 Ergebnisse bei der Argon-Trägergasmethode

Für unsere Versuche verwendeten wir sowohl pulverförmiges Material als auch Urancarbidstückchen, um den Einfluß der Korngröße auf die Auflösungsgeschwindigkeit zu erfassen. Die Bestimmungen wurden dabei mit den genannten Bädern bei Arbeitstemperaturen von 1800, 1900 und 2000°C vorgenommen. In Tabelle 6 sind die nach der Trägergasmethode aus je 5 - 6 Einzelmessungen erhaltenen Mittelwerte der Sauerstoffgehalte in ppm, der entsprechenden relativen Standardabweichung in Prozent und der Entgasungsdauer in min aufgetragen. Außerdem sind in der Tabelle die Gasausbeuten in Prozent aufgeführt, die jeweils nach einer konstanten Extraktionszeit von 2 min. registriert wurden. Diese Werte und die Ergebnisse der Gesamtzeiten für die vollständige Entgasung verdeutlichen, mit welcher Geschwindigkeit das Carbid gelöst und damit das UO_2 bzw. $U(C,O)$ abgebaut wurden. Man sieht, daß sowohl bei den Pulvern als auch den Carbidstückchen in allen Metallbädern mit abnehmender Arbeitstemperatur die Extraktionsausbeute und damit die Auflösengeschwindigkeit sinkt. Die günstigsten Ausbeuten nach 2 min Extraktionszeit und die kürzeste Dauer für die Gesamtentgasung erhielten wir bei Verwendung von Kobalt als Badflüssigkeit. Diese Ergebnisse fanden sich hierbei auch unabhängig von der Korngröße des eingesetzten Carbidmaterials, während in Eisen- und Nickelbädern normalerweise die pulverförmigen Proben schneller abgebaut wurden. Die zusammengehörigen Daten aus der 2 min-Ausbeute und Gesamtentgasungsdauer zeigen bei Fe und Ni, daß hier Auflösungsgeschwindigkeiten und UO_2 -Abbau entgegen den theoretischen Überlegungen ähnlich sind. Bei diesen wurde allerdings

Tabelle 6

Ergebnisse beim Trägergasverfahren

		UC - Stückchen ($\varnothing \sim 1,5 - 2,5 \text{ mm}$)				UC - Pulver ($\varnothing 62 - 104 \mu$)			
Metall- bad	Entgasungs- temperatur [°C]	Entgasungs- dauer [min]	O ₂ -Mittelwert \bar{x}^* [ppm]	σ_{rel} [%]	Gasausbeute nach 2 Min. [%]	Entgasungs- dauer [min]	O ₂ -Mittelwert \bar{x}^* [ppm]	σ_{rel} [%]	Gasausbeute nach 2 Min. [%]
Fe	2000	11	2419	$\pm 3,6$	96,1	11	2386	$\pm 2,8$	92,7
	1900	18	2516	4,4	87,0	23	2297	4,2	82,2
	1800	25	2301	15,2	70,9	20	2265	9,2	80,9
Ni	2000	15	2411	6,7	92,9	7	2098	4,3	96,9
	1900	20	2412	7,6	73,5	9	1828	8,7	96,3
	1800	24	1867	4,1	52,7	14	2476	4,1	91,4
Co	2000	10	2552	3,1	96,5	10	2383	3,8	93,6
	1900	11	2447	6,2	93,8	11	2135	2,5	94,5
	1800	15	2269	4,5	79,4	16	2042	4,6	86,7

 \bar{x}^* aus 5 - 6 Meßwerten

nicht die unterschiedliche Kohlenstofflöslichkeit in den Metallen berücksichtigt, die den gesamten Reaktionsablauf maßgeblich beeinflusst.

Betont sei hier, daß sich bei den Ergebnissen in Tabelle 6 jeweils nur O_2 -Werte einer Badflüssigkeit vergleichen lassen, weil hier bei jedem Metall ein anderes Analysenmaterial verwendet wurde.

Bei der Betrachtung der angeführten mittleren Sauerstoffgehalte fällt auf, daß bei Verringerung der Entgasungstemperaturen weniger Sauerstoff gefunden wird, ausgenommen beim Analysieren von UC-Stückchen im Fe- bzw. Ni-Bad bei 1900 und 2000°C. Aus der Zusammenstellung wird außerdem deutlich, daß bei der Untersuchung von Stückchen bei den Arbeitstemperaturen von 2000 und 1900°C stets höhere O_2 -Werte ermittelt wurden als beim Einsatz der entsprechenden pulverförmigen UC-Proben. Bei 1800°C ist das Ergebnis dagegen meist gegenläufig.

Man sieht daraus, daß bei den hohen Entgasungstemperaturen bei den Pulverproben starke O_2 -Verluste auftreten; vermutlich werden nach dem Aufschmelzen der Kapseln durch Konvektion beträchtliche Pulvermengen vor dem Auflösen an die Oberfläche des Bades transportiert, von wo sie durch Versprätzen bzw. durch das Trägergas an die Tiegelwände gelangen und sich so der Analyse entziehen. Arbeitet man dagegen bei niedrigen Extraktionstemperaturen, steigen wegen der höheren Viskosität der Schmelzen die Oxidteilchen langsamer an die Oberfläche, wobei sie weitgehend gelöst werden. Derartige Verluste sind bei UC-Stückchen nicht zu beobachten. Vermutlich sinken größere Teilchen auf Grund ihres Gewichtes sofort in der Schmelze ab und lösen sich auf. Die erhaltenen O_2 -Werte sind hier bei 1900 und 2000°C Badtemperatur ähnlich, allerdings ist die relative Standardabweichung jeweils bei 2000°C-unabhängig vom Badmetall - am günstigsten. Beim Analysieren größerer Stückchen wird bei einer Arbeitstemperatur von 1800°C das Material nur unvollständig gelöst, wie die Ergebnisse beweisen.

3.242 Ergebnisse bei der Vakuumheißextraktionsmethode

Grundsätzlich gilt für die Ergebnisse nach der Vakuummethode die gleiche Tendenz wie für die diskutierten Werte aus dem Argonverfahren. Kobalt als Badmetall eignet sich am besten für das vorliegende Problem. Deutlich wird auch, daß die über einen konstanten Zeitraum extrahierten Sauerstoffgehalte mit der Entgasungstemperatur abnehmen. Bei einer Arbeitstemperatur von 2000°C konnten ebenfalls die höchsten O_2 -Werte bei günstiger relativer Standardabweichung ermittelt werden. Die Analyse von pulverförmigen Proben bot das gleiche Bild. Die mittleren Sauerstoffergebnisse lagen bei 2000 und 1900°C stets unterhalb der entsprechenden Daten, die von der Analyse der UC-Stückchen geliefert wurden. Bei 1800°C stellt man eine gewisse Angleichung der Werte fest. (Tabelle 7)

Tabelle 7

Ergebnisse beim Vakuumverfahren

		UC - Stückchen ($\varnothing \sim 1,5 - 2,5 \text{ mm}$)				UC - Pulver ($\varnothing 62 - 104 \mu$)			
Metall- bad	Entgasungs- temperatur [°C]	Entgasungs- dauer [min]	O ₂ -Mittelwert \bar{x}^* [ppm]	σ_{rel} [%]	Gasausbeute nach 2 Min. [%]	Entgasungs- dauer [min]	O ₂ -Mittelwert \bar{x}^* [ppm]	σ_{rel} [%]	Gasausbeute nach 2 Min. [%]
Fe	2000	<12	2897	$\pm 3,6$	97,8	<12	2624	$\pm 4,5$	93,6
	1900	<12	2940	2,6	76,8	<12	2515	2,3	97,4
	1800	<12	2901	5,1	42,3	<12	2958	2,0	81,4
Ni	2000	<12	3094	2,9	94,1	<12	2784	2,3	94,3
	1900	<12	2826	3,1	81,2	<12	2774	5,5	98,3
	1800	<12	2878	4,3	71,3	<12	2892	6,5	88,5
Co	2000	<12	3179	2,2	91,7	<12	2954	3,9	98,3
	1900	<12	3071	2,9	87,7	<12	3017	6,5	94,1
	1800	<12	3052	10,5	66,3	<12	3105	3,1	80,6

 \bar{x}^* aus 5 - 6 Meßwerten

Interessant ist ein Vergleich der O_2 -Ergebnisse, die nach beiden Analysenverfahren im Kobaltbad registriert wurden. Dieser Vergleich ist hier möglich, da das Analysenmaterial aus dem gleichen UC-Probenmaterial stammte und am selben Tag vorbereitet wurde. Danach liegen die mittleren O_2 -Werte bei der Trägergasmethode bis zu 20% unterhalb der entsprechenden Daten, die das Vakuumverfahren lieferte. Innerhalb der Vakuummethode sind aus dem oben angeführten Grunde (gleiche UC-Fraktion usw.) die Analysenwerte, die mit Co- und Ni-Bädern erhalten wurden, vergleichbar.

Zusammenfassend bestätigen die diskutierten Ergebnisse den eindeutigen Vorteil der Vakuumheißextraktion unter Verwendung von Kobalt als Badmetall bei der Sauerstoffanalyse von Urancarbiden in Stückenform.

Für die Analyse von pulverförmigem UC-Material soll die Fluxmethode auf ihre Verwendbarkeit geprüft werden.

3.25 Der Einfluß von Graphitausscheidungen in Metallbädern auf das Sauerstoffergebnis

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die unterschiedliche Kohlenstofflöslichkeit der Badmetalle den gesamten Analysenvorgang maßgeblich beeinflusst. In Abb. 15 ist die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffsättigung in flüssigem Fe, Co und Ni aufgezeichnet, die einer Arbeit von Schenck, Froberg und Steinmetz¹¹³⁾ entnommen wurde. Man sieht, daß die Kohlenstofflöslichkeit vom Eisen zum Ni abnimmt. Wegen des Zusammenhanges dieser C-Löslichkeit mit der Ordnungszahl wird vermutet, daß Valenzelektronen und Lücken in unvollständig besetzten Schalen für die Aktivitäten der Lösungspartner und ihre gegenseitige Beeinflussung von großer Bedeutung sind. So nimmt auch parallel zur Elektronenauffüllung des 3d-Niveaus bei den vorliegenden Metallen die C-Löslichkeit ab.

Auf Grund des Verlaufes der C-Sättigungskurven bis 1750°C (Abb. 15) darf man annehmen, daß sich die entsprechenden Werte für die diskutierten Zweistoffsysteme bis zu 2000°C extrapolieren lassen. Der Zusatz weiterer Elemente bedingt natürlich eine Veränderung der Aktivitäten und damit der Kohlenstofflöslichkeit. Das gilt auch für den vorliegenden Fall, da wir z.B. schon beim Eisen durch den Zusatz des Urancarbides im ternären System arbeiteten. Da jedoch die maximale UC-Konzentration bei unseren Versuchen nicht über etwa 7 W/o U ansteigt, ist der Einfluß des Urans auf die Lösung von Kohlenstoff vernachlässigbar. (Bei Co wird durch 7 W/o U die Löslichkeit nur um etwa 0,1 % erhöht)¹¹³⁾.

Anders liegen die Bedingungen bei unseren Kobalt- und Nickelbädern; hier werden durch die Verwendung von Fe-Kapseln im Laufe einer Analysenserie je nach Anzahl der Einzelbestimmungen die Bäder bis zu 40 W/o mit Eisen verdünnt. Im Co wird die C-Löslichkeit durch Zusatz von U und Fe erhöht¹¹³⁾, für das Ni dürfte dies deshalb auch der Fall sein, d.h. die Kohlenstofflöslichkeit des jeweiligen Gesamtsystems nimmt zu.

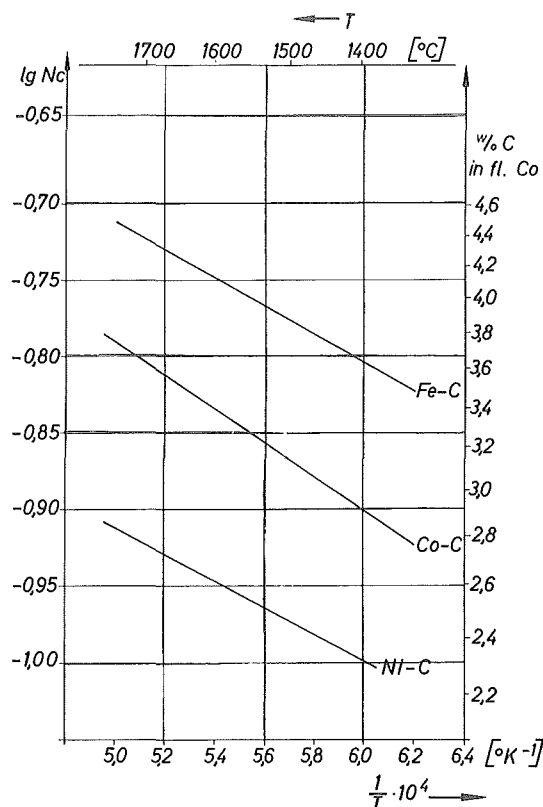


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffsättigung in flüssigem Fe, Co, Ni.

Wie verschiedene Autoren^{114 bis 116)} berichten, sind bei Eisenbädern nach längerer Arbeitszeit im oberflächennahen Bereich der Schmelze starke Graphitabscheidungen zu beobachten, da hier wegen der Wärmeabstrahlung die Temperatur niedriger als in der übrigen Schmelze ist. Dadurch wird die Zähigkeit des Bades stark erhöht und die freie Konvektion der Schmelze herabgesetzt. Dies führt dazu, daß einmal die Reduktion der Oxide langsamer erfolgt und zum anderen die Strömung an den aufsteigenden Gasblasen bei hohen Zähigkeiten nicht mehr dem quadratischen Widerstandsgesetz, sondern dem Stokeschen Gesetz gehorcht, wodurch die Gasabgabe verzögert wird¹¹²⁾. Die Abb. 16a - c und 17a - c enthalten die Schliffbilder von Schnitten durch den Regulus einer Fe-, Co- und Ni-Schmelze. Im ersteren Fall wurde in die Schmelze jeweils 30 min nach Erreichen der Versuchstemperatur von 2000°C eine UC-Pulverprobe, die mit Fe⁵⁹ dotiert war, eingebracht und nach 20 min. Extraktionszeit der Ofen abgeschaltet. Die Wartezeit zwischen Erreichen der Arbeitstemperatur und Einbringen der Probe diente zum Entgasen des Bades. Bei den Proben in Abb. 17 erfolgte hingegen die Zugabe der Fe⁵⁹-enthaltenen Carbidproben in die Schmelze erst nach 7 Stunden Wartezeit. Anschließend wurde wie vorher nach 20 min abgeschaltet. Die Ofentemperatur betrug ebenfalls 2000°C.

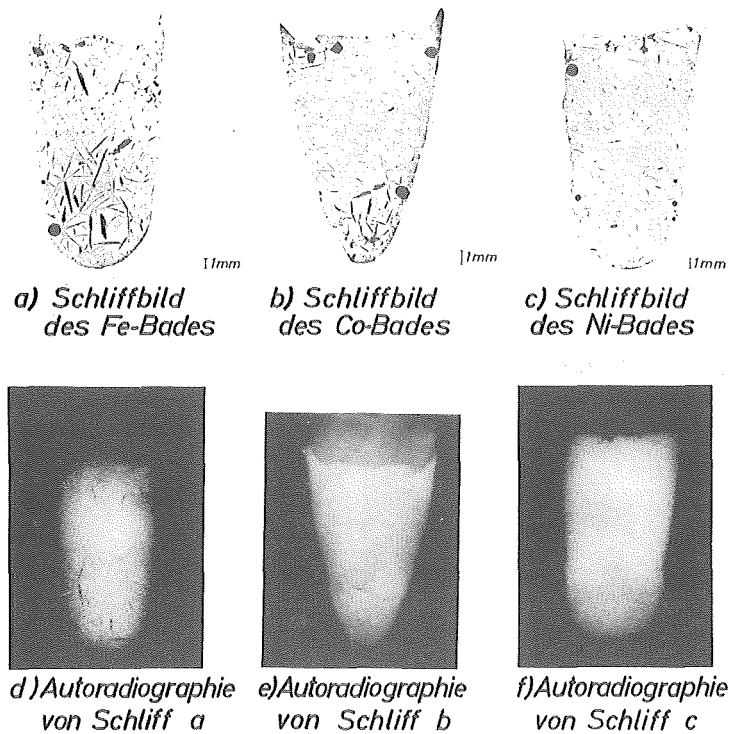


Abb. 16 a - f Schnittbilder vom Regulus einer Fe-, Co- und Ni-Schmelze im Graphittiegel

Die Fe^{59} -dotierte UC-Pulverprobe wurde 30 min nach Erreichen der Versuchstemperatur von $2000^{\circ}C$ in das Metallbad eingebracht und nach 20 min Entgasungszeit die Badheizung abgeschaltet.

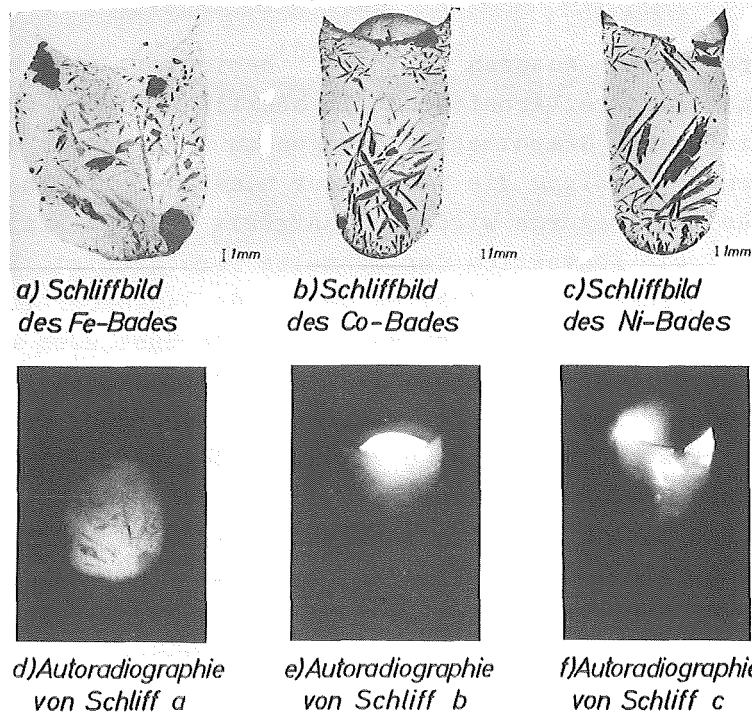


Abb. 17 a - f Schnittbilder vom Regulus einer Fe-, Co- und Ni-Schmelze im Graphittiegel

Die Fe^{59} -dotierte UC-Pulverprobe wurde 7 h nach Erreichen der Versuchstemperatur von $2000^{\circ}C$ in das Metallbad eingebracht und nach 20 min Entgasungszeit die Badheizung abgeschaltet.

Die Schliffbilder in Abb. 16 a - c zeigen in allen Metallreguli freien, fein verteilten Graphit, so daß bereits 30 min nach dem Erreichen der Badtemperatur von 2000°C die Voraussetzung eines Kohlenstoffüberschusses zum vollständigen UO_2 -Abbau in der Schmelze gegeben ist. In den Bildern 16 d - f sind die Autoradiographien der darüberliegenden Schliffe zu sehen. Aus den Aufnahmen wird deutlich, daß 20 min nach dem Probeneinwurf das Material vollkommen homogen in der Schmelze verteilt vorliegt, und zwar unabhängig vom Badmetall.

Die vergleichbaren Bilder in Abb. 17 lassen hingegen klar den Einfluß der langen Entgasungszeit von 7 h auf die Veränderung der Schmelze erkennen. So zeigen die metallographischen Schliffe starke Graphitausscheidungen in Form kompakter, teilweise verästelter Nadeln. Diese sind normalerweise über den ganzen Regulus verteilt. Bei den Co- und Ni-Bädern ließen sich außerdem in der Nähe der Oberfläche noch kleine Carbidzusammenballungen feststellen. Von besonderem Interesse sind die entsprechenden Autoradiographien. War in der ersten Versuchsreihe 20 min nach dem Probeneinwurf bei sämtlichen Bädern das eingeführte Probenmaterial völlig homogen verteilt, so sind hier durch die Veränderung der Bäder infolge der Graphitausscheidung die Ergebnisse grundlegend verschieden. Beim Co- und Ni-Sumpf befindet sich in beiden Fällen die zu analysierende Probe nach 20 min Entgasungszeit wegen der hohen Viskosität der Schmelze noch immer auf der Oberfläche des Bades. Ein schnelles Auflösen der UC-Matrix, sowie eine verlustfreie Reduktion des Uranoxides ist dabei auf keinen Fall durchführbar. Wesentlich günstiger sind die Ergebnisse bei Fe-Bädern, wie verschiedene Versuche übereinstimmend zeigten. Hier ist das Fe^{59} über das Bad verteilt. Eine völlig homogene Mischung wie in Abb. 16 d liegt allerdings auch hier nicht vor, wie ein Intensitäts-Schwerpunkt in der unteren Tiegelhälfte beweist.

Wie erwähnt, nimmt mit zunehmender Arbeitszeit die Viskosität der Schmelze zu und damit die freie Konvektion stark ab. Anfangs sind die Schmelzen so dünnflüssig, daß eine gute Durchmischung des Probenmaterials im Metallsumpf erfolgen kann. Bei der zweiten Versuchsreihe hingegen ist durch die starken Graphitausscheidungen die Viskosität der Schmelzen so angestiegen, daß das Eintauchen der Kapseln mit dem UC-Pulver bei den Co- und Ni-Bädern ganz verhindert und beim Fe-Bad zumindest eindeutig erschwert wird. Tatsächlich entsprachen diese extremen Bedingungen beim Arbeiten mit Co- und Ni-Sumpf nicht ganz unseren Versuchsbedingungen, da normalerweise die entsprechenden Bäder durch das Einführen der Fe-Kapseln mit Eisen verdünnt werden. Eisen dürfte dabei wegen seiner größeren Kohlenstofflöslichkeit durch teilweises Wiederlösen des ausgeschiedenen Graphits eine Herabsetzung der Zähflüssigkeit der Co- und Ni-Bäder bewirken. Für diese Vermutung spricht die autoradiographische Aufnahme (Abb. 18) vom Regulus einer Ni-Schmelze nach der Analyse

einer Reihe von UC-Proben in Stückchenform bei 2000°C . Man sieht daraus, daß 1.) beim Arbeiten mit UC-Stückchen und 2.) durch die Verdünnung des Ni-Bades durch Eisen eine zufriedenstellende Verteilung des Urans im Bad erreicht wird.

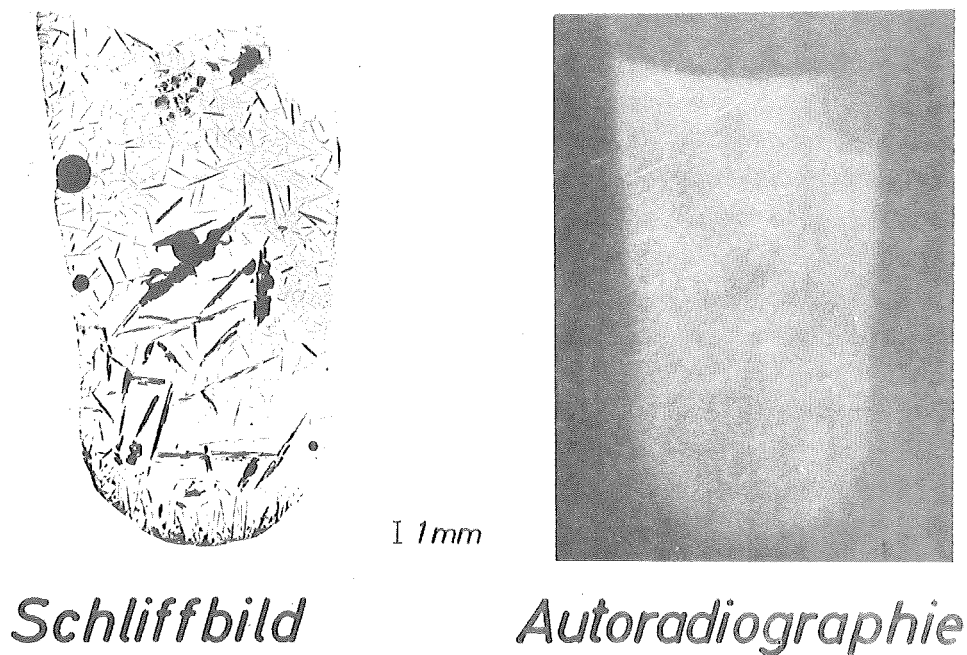


Abb. 18. Schnittbilder vom Regulus einer UC- u. Fe-verdünnten Ni-Schmelze (~ 4 w/o UC, ~ 36 w/o Fe)
Arbeitstemperatur: 2000°C

Dieser positive Einfluß ist allerdings auch nur begrenzt wirksam, wie das Beispiel in Abb. 19 veranschaulicht. Hier analysierten wir einmal je 5 Proben im Fe-Bad (UC-Stückchen) und zum anderen im Ni-Bad (UC-Pulver) bei 1900°C . Das Ergebnis zeigt, daß selbst beim Arbeiten im Fe-Sumpf mit zunehmender Arbeitszeit, d.h. beim Analysieren einer ganzen Probenreihe ein Absinken der Extraktionsausbeute (bezogen auf 2 min Entgasungszeit) zu beobachten ist. Im Nickelbad wird das Ergebnis bei den am Schluß einer Reihe eingesetzten Proben noch ungünstiger.

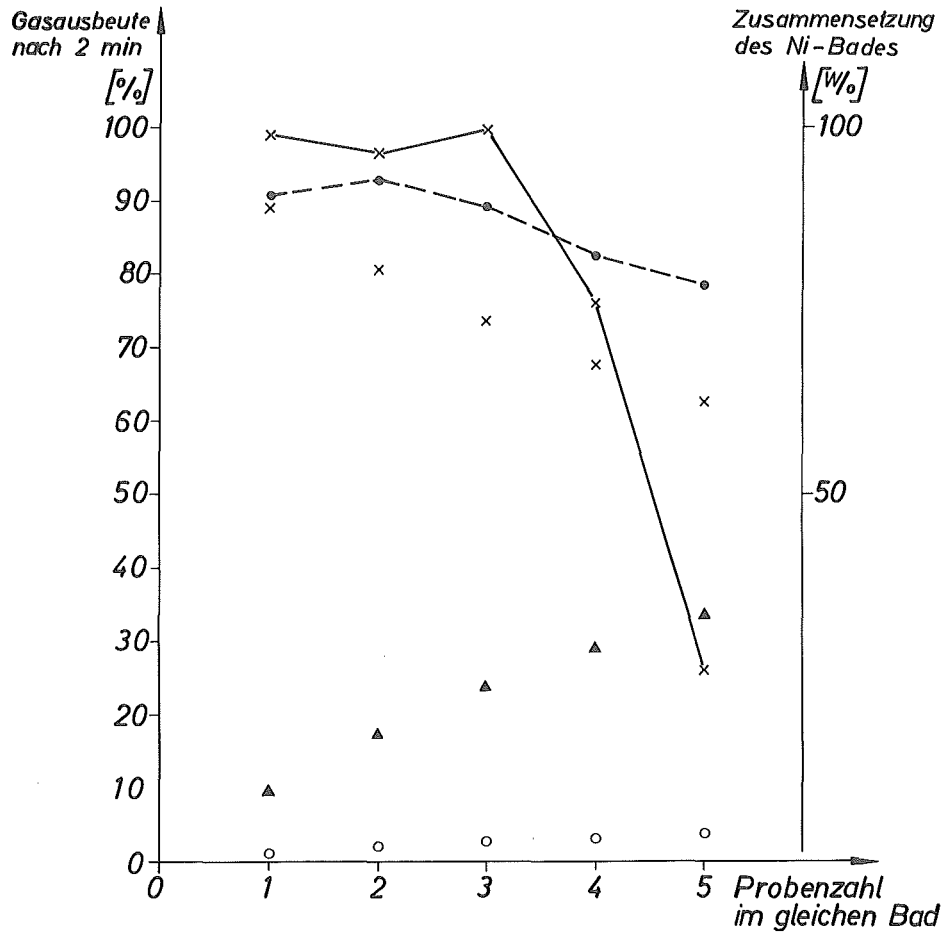


Abb. 19. Der Einfluß zunehmender Kohlenstoffausscheidung im Eisen- bzw. Nickelbad auf die Gasausbeute bei 2 min Entgasungszeit

●—● UC-Stückchen im Fe-Bad (Badtemperatur 1900°C)
 ×—× UC-Pulver im Ni-Bad (" ")
 × w/o Ni ▲ w/o Fe ○ w/o UC

4. DIE EMISSIONSSPEKTRALANALYSE

4.1

Wesen und Möglichkeiten der Spektralanalyse

=====

Durch die Entdeckung, daß viele Elemente nach Anregung in der Flamme eine charakteristische Strahlung aussenden, begründeten Kirchhoff und Bunsen im Jahre 1860 die Emissionsspektralanalyse.

In der Folgezeit ermöglichte es die Schaffung weiterer Anregungsquellen, Atome aller Elemente zur Strahlung anzuregen. Insbesondere sind hier der Gleich- und Wechselstromlichtbogen, die Funkenentladung, die Hohlkathodenentladung sowie Plasmabrenner und Laser zu nennen.

Der nutzbare Wellenlängenbereich der emittierten Strahlung, die als Folge von Elektronensprüngen in der äußeren Hülle der Atome verstanden wird, erstreckt sich vom sichtbaren Gebiet bis ins ferne Ultraviolett (Schumann-Bereich).

Die Wahl der Anregungsart wird vom Analysenproblem bestimmt. Zur Analyse metallischer Proben und Erzeugung der Spektren ionisierter Atome dienen vorwiegend Funkenentladungen, während die Bogenanregung vorzugsweise bei der Untersuchung nichtmetallischer, meist hochschmelzender Materialien Verwendung findet.

Die Möglichkeit, anhand der zur qualitativen Analyse aufgenommenen Spektren auch quantitative Aussagen machen zu können, wurde erst um 1925 erkannt. Der Bau einfacher Spektrographen (Prismengeräte) leitete dann die Entwicklung eigentlicher spektrochemischer Betriebsverfahren ein, die für spezielle Gebiete der industriellen Analyse ihren Höhepunkt erreichte, als im letzten Jahrzehnt die selbstregistrierenden Spektrometer (Gittergeräte) auf den Markt kamen.

Mit diesen Analysenautomaten sind heute - vor allem in der Metallanalyse - genaue Analysendaten für eine Vielzahl von Elementen in Arbeitszeiten von nur einigen Minuten zu erhalten, so daß ganze Produktionsvorgänge stetig überwacht und gesteuert werden können.

Trotzdem ist auch die Spektralanalyse keine Universalmethode. Durch den Einfluß verschiedener Parameter auf den Reaktionsmechanismus beim Materialabbau aus den Elektroden oder auf Vorgänge im Entladungsraum kann ein quantitatives Analysieren erschwert bzw. verhindert werden. Die sogenannten "dritten Partner", unterschiedliche Bindungsformen und Kristallstrukturen in denen ein Element vorliegt, Art und Form der Elektroden, Elektrodenhaltertemperaturen und Zusammensetzung des Entladungsgases spielen hier die wesentliche Rolle. Das Arbeiten im Bogen wird besonders empfindlich von diesen Größen beeinflusst, doch ist deren Wirkung auch auf die Funkenanalyse spürbar^{117 bis 119}).

Allgemein gilt deshalb, daß für das Gelingen und zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines quantitativen spektrochemischen Verfahrens die Kenntnis vom Verdampfungs- und Anregungsverhalten der Analysenpartner Voraussetzung ist.

In eigenen Untersuchungen beschäftigten wir uns u.a. mit der Spurenanalyse in Reaktorgraphiten und Kernbrennstoffen. Bei diesem Problem eignet sich nur der Gleichstrombogen als Anregungsquelle. In den folgenden Kapiteln wird deshalb die Wirkung einer Reihe von Parametern auf die spektroskopischen Ergebnisse, die beim Arbeiten im Lichtbogen erhalten wurden, diskutiert. Hierzu gehören vor allem die thermochemischen Reaktionen und das Diffusionsverhalten der Stoffe in den Elektroden. Ferner wird eingehend das Verdampfungsverhalten als Funktion der Elektrodenform und des Arbeitsgases behandelt.

4.2 Thermochemische Reaktionen in borhaltigen Graphitelektroden

Die Bedeutung thermochemischer Vorgänge in den Elektroden für emissionsspektrographische Analysenmethoden mit Hilfe des Lichtbogens wurde erstmals von Leuchs¹²⁰⁾ erkannt. Er untersuchte qualitativ chemische Reaktionen, die sich in Lochkohleelektroden bei der Untersuchung von Eisenerzen abspielten und zeigte, daß vor allem thermische Zersetzung, Reduktion sowie Legierungs- und Verbindungsbildung als Elektrodenreaktionen in den Verdampfungsvorgang eingreifen können.

Einen deutlichen Einfluß der chemischen Bindung auf die Linienintensität fanden Nickel u. Pflugmacher¹²¹⁾ bei Anregung von Graphitpreßlingen im Gleichstrombogen in Argonatmosphäre, wobei die Preßlinge mit verschiedenen Eisenverbindungen dotiert waren. Hierbei ergab sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Linienintensität und der durch thermochemische Reaktionen entstandenen Menge an gasförmigen Reaktionsprodukten. So erfolgte durch die Bläserwirkung der abströmenden Reaktionsgase ein verstärkter Materialtransport in die Anregungszone. Das hatte eine Erhöhung der Linienintensität im Spektrum zur Folge.

Weitere Arbeiten über dieses Problem werden in einer ausführlichen Untersuchung von Schroll¹²²⁾ genannt. Der Verf. befaßt sich mit der Anwendung thermochemischer Reaktionen auf die Spurenanalyse und ihrer Bedeutung für den Carriereffekt und berichtet über Versuchsergebnisse, die sich bei der systematischen Suche nach spezifischen Substanzen als Transport- und Anregungshilfe für eine Anzahl von Metalloxiden in unterschiedlicher Matrix bei Verwendung der Doppelbogenmethode ergaben.

Die vorliegenden Untersuchungen^{123,124)} beschäftigen sich mit chemischen Reaktionen in borhaltigen Graphitpreßlingen und ihrem Einfluß auf spektroskopische Ergebnisse bei Gleichstrombogenanregung. Dabei werden die thermochemischen Reaktionsmechanismen mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen diskutiert und die in den Anodenpreßlingen nach dem Abbrennen vorhandenen Substanzen durch Röntgenbeugung ermittelt.

Durch diese Untersuchungen sollten 1.) allgemein-verschiedene Parameter bestimmt werden, die das Verdampfungsverhalten bei Bogentempe-

ratur beeinflussen und 2.) speziell - die Fehlermöglichkeiten in den bekannten spektrochemischen Borbestimmungsmethoden aufgezeigt werden. Die Kenntnis des genauen Borgehaltes ist für die Beurteilung der nuklearen Eigenschaften von Reaktorgraphiten besonders wichtig¹²⁵⁾. So wird der totale Absorptionsquerschnitt von Graphit $(\sigma_a)_c = 3,4$ bis 3,6 mbarn bei Verunreinigung mit 0,1 ppm Bor um 0,084 mbarn erhöht¹²⁶⁾. Bei Natururan - Graphitreaktoren (Calder Hall-Typ) darf z.B. der Gesamtaborptionsquerschnitt des Moderatormaterials 4 mbarn nicht übersteigen.

Zur Untersuchung der thermochemischen Reaktionsvorgänge in Preßelektroden wurde wie folgt vorgegangen:

- 1.) Thermodynamische Berechnungen zur Abschätzung der bei den herrschenden Temperaturverhältnissen wahrscheinlichen chemischen Reaktionen in den Elektrodenpreßlingen.
- 2.) Klärung des thermochemischen Reaktionsverhaltens nach dem Abbrennen im Lichtbogen in unterschiedlicher Entladungsatmosphäre (röntgenographische Identifizierung der chemischen Verbindungen in Anodenschnitten parallel zur Brennfläche).
- 3.) Untersuchung des Einflusses thermochemischer Elektrodenvorgänge auf spektroskopische Ergebnisse.

4.21 Versuchsbedingungen

4.211 Probenbereitung

Verwendete Substanzen: B, B_4C , B_2O_3 , H_3BO_3 , BN, $Na_2B_4O_7$, CaB_4O_7 , $B_2O_3 + NaCl$ bzw. NaF (alle spektralrein bzw. chemisch rein);

Mischung: Substanzen + Spektralgraphitpulver (RW-A, Fa. Ringsdorff)
Borgehalt jeder Mischung 5 % (wegen geringer röntgenographischer Nachweisempfindlichkeit von Borverbindungen in Graphitmatrix erforderlich). Die zugesetzte Kochsalzmenge im B_2O_3 -NaCl-Gemisch war dem Natriumgehalt im Borax äquivalent, während bei den NaF-haltigen Gemischen die Fluorkonzentration für den vollständigen Umsatz zu BF_3 zu Grunde gelegt wurde.

4.212 Spektrographische Ausrüstung und Anregungsbedingungen

Spektrograph: Baird Atomic 3 m Konkav-Gitterspektrograph (Eagle Aufstellung):

15000 Linien/Zoll;

Spalt: 25 μ ;

Platten: Kodak B 10;

Anregungsgerät: FES-280/GTT-530, (Fa. RSV);

Anregung: Fremdgezündeter Gleichstromdauerbogen (Stromstärke variabel von 5 bis 30 A)

Elektroden: Anode: Vierkantstabpreßling, 250 mg (2 x 2,8 x 20 mm),
Preßdruck 100 kp/cm²;

Kathode: konischer (60°) Graphitstift (RW-0) (Fa. Ringsdorff), \varnothing 6,35 mm, Länge etwa 50 mm;
 Elektrodenabstand: 4 mm (konstant);
 Entladungsgas: variabel (1/2 bzw. 1 l/min);
 Entladungsgefäß: Quarzküvette nach Schöntag, 30 mm hoch¹²⁷⁾.

4.213 Die Identifizierung der Reaktionsprodukte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Nach dem Erhitzen im Bogen wurden die Anodenpreßlinge mit einem Leitz-Schlitten-Mikrotom in 5 - 10 μ dicke Horizontalschnitte zerlegt. Für die Pulveraufnahmen wurden Schnittfraktionen gesammelt, die einer Schichtdicke von 250 oder 500 μ entsprachen. Die röntgendiffraktometrische Phasenanalyse erfolgte nach der Debye-Scherrer-Methode (Kameradurchmesser 57,3 mm; Cu-Strahlung).

Zur Identifizierung wurden die Gitterdaten:

1. mit den in der ASTM-Kartei tabellierten Werten (s. Tab. 8) und
2. mit Beugungsdiagrammen von Testgemischen verglichen. Bezugsinterferenz war bei sämtlichen Beugungsaufnahmen der (002)-Reflex des Graphits.

4.22 Thermodynamische Berechnungen

Zur vollständigen theoretischen Beschreibung einer chemischen Reaktion ist die Kenntnis des kinetischen und des thermochemischen Verhaltens der Reaktionspartner erforderlich. Da bei sehr hohen Reaktionstemperaturen die Kinetik praktisch vernachlässigbar ist (schnelle Gleichgewichtseinstellung), lassen sich im vorliegenden Fall die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten in den oberen Elektrodenschichten aus thermodynamischen Daten diskutieren. Die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G = f(T)$ für die interessierenden Temperaturbereiche ergab sich aus den bekannten Literaturdaten^{129,130)} für Bildungswärmen, Entropien, Wärmekapazitäten, Umwandlungs- und Schmelzwärmen nach

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (4;1)$$

Eventuelle Änderungen des Aggregatzustandes bzw. Phasenübergänge wurden bei den Berechnungen berücksichtigt. Die errechneten $\Delta G = f(T)$ -Kurven sind in Abb. 20 dargestellt.

Aus der freien Reaktionsenthalpie ergibt sich nach der Beziehung

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_T}{RT} \quad (4;2)$$

die Gleichgewichtskonstante der jeweiligen Reaktion.

Tabelle 8

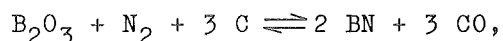
Substanz		Dichte [g · cm ⁻³]	MP [°C]	BP [°C]	Kristall- struktur	d [Å]	I/I ₁	h k l	2 θ (Grad) [Cu Kα - Strahlung]
1	Graphit	2,25	3652-97 (Subl.P)	4200	hexagonal	3,37 2,132 2,036	100 2 3	002 100 101	26,42 42,36 44,46
2	B	2,34	2300	2550	tetragonal	5,03 4,11 2,52	100 85 10	200, 112 202 400, 224	17,6 21,56 35,58
3	B ₄ C	2,51	2450	3500	hexagonal	2,38 2,57	100 80	021 104	37,76 34,88
4	BN	2,20	3000 (Subl.P)	-	hexagonal	3,33 2,17	100 15	002 100	26,75 41,58
5	B ₂ O ₃	1,805	ca.450	1500		3,21 6,08	100 35		27,77 14,55
6	H ₂ BO ₃	1,435 ¹⁵	185 (Zers.P)	-	triklin	3,18 6,04	100 20	102, 121 002 010	28,03 14,65
7	Na ₂ B ₄ O ₇	2,367	741	1575 (Zers.P)		6,35 5,25 4,33	100 100 100	100 110 020, 102	13,92 16,84 20,48
8	CaB ₄ O ₇		986		verglast				
9	CaB ₂ O ₄		1154		rhombisch				
10	Ca ₂ B ₂ O ₅		1298			2,90 1,89 2,51	100 90 70		30,80 48,00 35,70

Fortsetzung Tabelle 8

	Substanz	Dichte [g . cm ⁻³]	MP [°C]	BP [°C]	Kristall- struktur	d [Å]	I/I ₁	h k l	2 θ (Grad) [Cu Kα - Strahlung]
11	Ca ₃ (BO ₃) ₂		1479			2,93 2,77	83 53		30,47 32,28
12	CaC ₂ (α-Phase)	2,22	447 (UP)		tetragonal	2,74 2,08	100 70	200 202	32,67 43,50
13	CaO	3,345	2580	2850	kubisch	2,405 1,701 2,778	100 45 34	200 220 111	37,36 53,83 32,20
14	Ca(OH) ₂	2,343	580 -H ₂ O		hexagonal	2,628 4,90 1,927	100 74 42	101 001 102	34,04 18,08 47,21
15	CaCO ₃ (Calcit)	2,711 ^{25,2}	1339 ^{102,5} Atm.	894,4 (Zers. P)	hexagonal	3,04 2,29	100 18		29,38 39,30
16	NaCl	2,165	801	1413	kubisch	2,821 1,994	100 55	200 220	31,70 45,45
17	NaF	2,79	980 - 997	1700	kubisch	2,668 2,31		111 200	33,56 38,96
18	BF ₃	2,99 g/l	- 127	- 101	gasförmig				

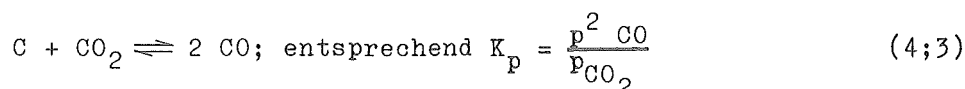
Daten nach Handbook of Chemistry and Physics ¹²⁸⁾ und ASTM Kartei für Röntgenbeugung.

In Abb. 21 sind für die betrachteten Reaktionen der jeweilige Partialdruck p_{CO} bzw. p_{N_2} als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Gleichgewichtskonstante entspricht in den vorliegenden Fällen direkt dem Partialdruck, da bei den untersuchten heterogenen Systemen nur jeweils ein gasförmiges Reaktionsprodukt gebildet wird. Diese Betrachtung gilt auch für den folgenden Sonderfall:



weil hier im strömenden Stickstoff (Atmosphärendruck) gearbeitet wurde.

Theoretisch müßte bei diesen Betrachtungen natürlich das Boudouard-Gleichgewicht



berücksichtigt werden.

Tabelle 9

T [°K]	500	1000	1200	1400
p_{CO} [Atm.]	0,001	0,14	0,71	0,985

Die numerischen Werte von p_{CO} [Atm.] (wenn $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1$ Atm.) in der Tabelle 9 zeigen, daß bei den hier herrschenden Temperaturen das Gleichgewicht ganz zur CO-Bildung hin verschoben ist.

Aus dem p-T-Diagramm (Abb. 21) lassen sich für die untersuchten Systeme deutlich die theoretischen Reaktionsabläufe ablesen. Diese ergeben natürlich nur ein angenähertes Bild vom tatsächlichen thermochemischen Geschehen bei der Bogenerhitzung, weil 1.) die Reaktionskinetik vernachlässigt wurde und 2.) die Reaktionen unter dynamischer Gasatmosphäre stattfanden.

Wie später gezeigt wird, läßt sich wegen des starken Temperaturgefälles in der Anode der kinetische Einfluß tatsächlich nur in den oberen Elektrodenschichten vernachlässigen. Die in Punkt 2 angeführte Tatsache ist ebenfalls nicht ohne Einfluß auf das Reaktionsverhalten, denn im strömenden Medium wird stetig der entstandene gasförmige Reaktionspartner entfernt und damit das System ständig aus der Gleichgewichtslage gedrängt, d.h. der Umsetzungsgrad wird erhöht. Außerdem wird durch das Entladungsgas kontinuierlich ein Teil der im Bogen in Wärme umgesetzten elektrischen Energie abgeführt, so daß in den oberflächennahen Gebieten der Elektrode mit niedrigeren Temperaturen zu rechnen ist. Die im Inneren des Preßlings herrschenden Verhältnisse dürften den in den theoretischen Überlegungen erkannten nahe kommen, wie die durch den jeweiligen CO- bzw. N_2 -Partialdruck verursachte Riß- und Kanalbildung beweisen.

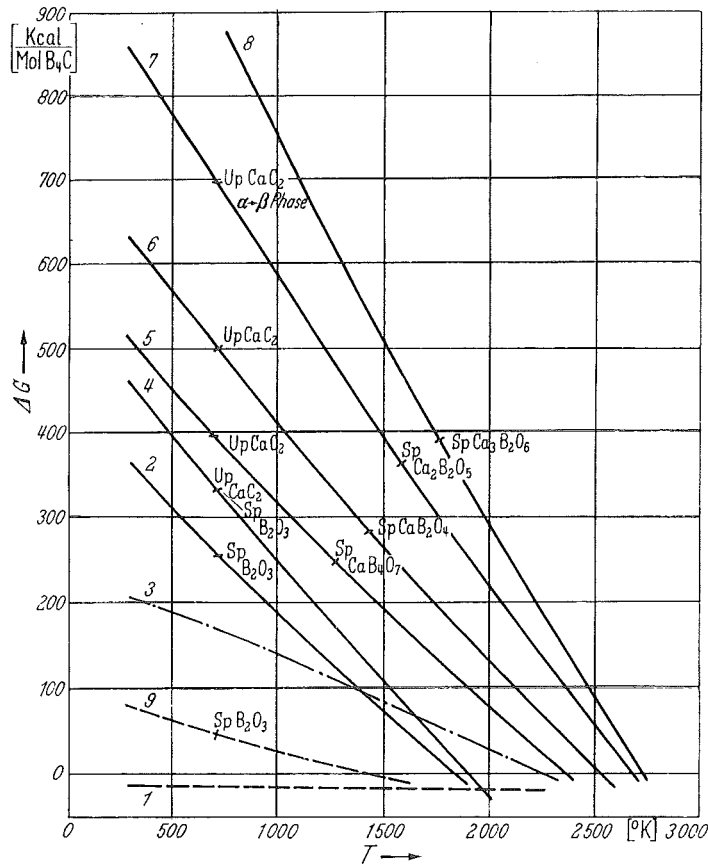


Abb. 20. Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie. 1 $4\text{B} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C}$; 2 $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$; 3 $4\text{BN} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 2\text{N}_2$; 4 $\text{CaO} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 10\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + \text{CaC}_2 + 7\text{CO}$; 5 $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 10\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + \text{CaC}_2 + 7\text{CO}$; 6 $2\text{CaB}_2\text{O}_4 + 13\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 2\text{CaC}_2 + 8\text{CO}$; 7 $2\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 19\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 4\text{CaC}_2 + 10\text{CO}$; 8 $2\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + 25\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 6\text{CaC}_2 + 12\text{CO}$; 9 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3\text{C} \rightleftharpoons 2\text{BN} + 3\text{CO}$

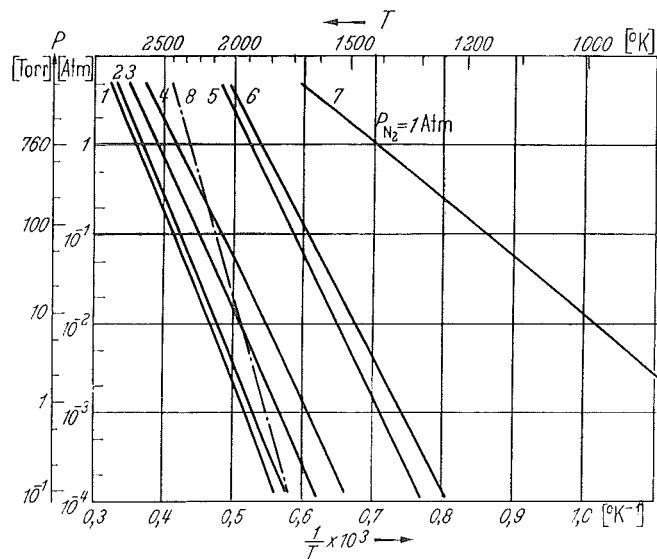


Abb. 21. Temperaturabhängigkeit des Partialdruckes p_{CO} bzw. p_{N_2} . 1 $2\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + 25\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 6\text{CaC}_2 + 12\text{CO}$; 2 $2\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 19\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 4\text{CaC}_2 + 10\text{CO}$; 3 $2\text{CaB}_2\text{O}_4 + 13\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 2\text{CaC}_2 + 8\text{CO}$; 4 $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 10\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + \text{CaC}_2 + 7\text{CO}$; 5 $\text{CaO} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 10\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + \text{CaC}_2 + 7\text{CO}$; 6 $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$; 7 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 3\text{C} \rightleftharpoons 2\text{BN} + 3\text{CO}$; 8 $4\text{BN} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 2\text{N}_2$

4.23 Das Hochtemperaturverhalten verschiedener Borverbindungen in Graphitanoden.

In der jeweils ersten Schnittfraktion von 250 μ Dicke konnte nach dem Abbrand im Argon-Sauerstoffgemisch bei sämtlichen Anoden einschließlich der B_4C -haltigen Preßlinge röntgenographisch nur noch Graphit nachgewiesen werden (Abb. 22 a - h). Die Temperatur der Graphitanodenoberfläche, die bekanntlich in Luft je nach Stromdichte bis zu 3700°C, dem Sublimationspunkt von Kohlenstoff, ansteigen kann, reichte demnach zum Verdampfen des B_4C aus. Der Siedepunkt dieser chemisch und thermisch sehr stabilen Substanz wird mit > 3500°C angegeben¹²⁸⁾.

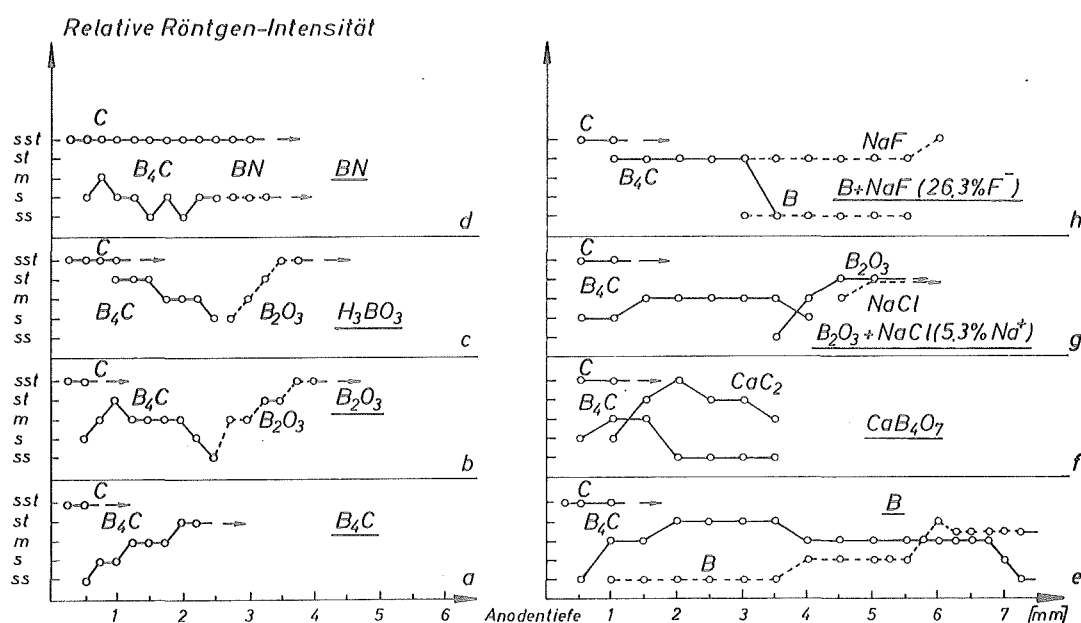


Abb. 22. a-h. Ergebnisse der Röntgenbeugungsaufnahmen nach Debye-Scherrer von Schnittfraktionen borhaltiger Graphitelektroden (5%B)

Anregung: 20 s; 10 A-Gleichstrombogen in Ar:O₂ = 4:1 (1l/min)

(ss = sehr schwach; s = schwach; m = mittel; st = stark; sst = s.stark)

Die Abb. 22 a - d zeigen, daß bei den Preßlingen mit B_2O_3 , H_3BO_3 und BN bis zu der beachtlichen Anodentiefe von 2,5 mm B_4C vorhanden war. Die chemische Instabilität der H_3BO_3 bei höheren Temperaturen und ihr Einfluß auf den Verdampfungsprozeß läßt sich ebenfalls aus den Röntgenergebnissen ablesen. Bei Temperaturen > 185°C, also selbst im unteren Teil der Elektroden, findet die Dehydratation der H_3BO_3 statt. Durch den hohen Partialdruck des entstehenden H₂O-Dampfes und des in der Glühzone zusätzlich gebildeten Wassergases wird bei gleichzeitiger Dilatation der Preßlinge ein bedeutender Anteil der Testsubstanz in die Anregungszone mitgerissen. Borcarbid ist

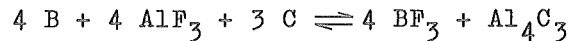
deshalb erst in der vierten Schnittfraktion nachweisbar.

Vergleicht man die Ergebnisse der Röntgenbeugung der B_2O_3 -, H_3BO_3 - und BN-haltigen Elektroden mit den Daten der CaB_4O_7 -, B_2O_3 -NaCl- und B-NaF-Elektroden, so ergibt sich, daß die Borcarbidbildung bei den Na- bzw. Ca-enthaltenden Gemischen begünstigt wird. Der Grund dürfte auch im vorliegenden Fall auf eine ähnliche reaktionsbeschleunigende Wirkung der Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe zurückzuführen sein, wie sie bei der Aufkohlung von Eisen¹³¹⁾ bzw. Entkohlung von Chromcarbiden¹³²⁾ beobachtet wurde. Hier scheint dieser Effekt vor allem in den tiefer liegenden kälteren Elektrodenzonen reaktionsfördernd zu wirken, in denen zwar thermodynamisch die betrachteten Reaktionen möglich sind, vermutlich aber die Gleichgewichtseinstellung wegen der niedrigen Temperatur zu langsam verläuft. Durch den Zusatz von Alkali- bzw. Erdalkalisubstanzen lassen sich diese Reaktionshemmungen vermutlich beseitigen.

Wie wichtig bei spektrochemischen Untersuchungen im Lichtbogen die Kenntnis der physikalischen Daten, der chemischen Bindungen und des thermochemischen Verhaltens der Analysenpartner ist, zeigten Versuche mit $Na_2B_4O_7$ - bzw. B_2O_3 -NaCl-Graphit-Gemischen. In beiden Proben lagen sowohl gleiche Bor- als auch Natriumgehalte vor, trotzdem war das Abbrandverhalten völlig verschieden. Die $Na_2B_4O_7$ -Graphitanoden werden bei der Lichtbogenerhitzung durch die Zersetzung des Tetraborates bei $1575^\circ C$ vollständig zerstört; die NaCl- B_2O_3 -haltigen Preßlinge hingegen behielten unter identischen Bedingungen im wesentlichen ihre ursprüngliche Form, obwohl der Siedepunkt von NaCl mit $1465^\circ C$ unter der Zersetzungstemperatur von Borax liegt. Bekanntlich handelt es sich bei NaCl um eine thermisch stabile, unzer setzt verdampfende Ionenverbindung, die bereits bei niedrigeren Temperaturen einen beträchtlichen Dampfdruck aufweist. Bemerkt sei noch, daß auch bei in Lochelektroden versenkten $Na_2B_4O_7$ -Graphitpreßlingen die Reaktion zu B_4C ebenfalls beobachtet werden konnte.

Ein ganz anderes Verhalten als das des stabilen B_4C ließ das BF_3 (Bortrifluorid) vermuten, da es zu den am leichtesten flüchtigen Borverbindungen mit stark negativer Bildungsarbeit zählt. Wir hofften durch den Abbrand von B-NaF-, B_4C -NaF und B_2O_3 -NaF-Gemischen durch die Bildung von BF_3 eine hohe spektroskopische Bornachweisempfindlichkeit zu erreichen. Das thermochemische Ergebnis der Untersuchung einer B-NaF-Elektrode (Abb. 22 h) zeigt neben der reaktionsfördernden Wirkung bei der Carbidentstehung vor allem die Transportwirkung des NaF; eine eindeutige Reaktion zu BF_3 ist jedoch nicht festzustellen. Versuche mit den beiden anderen Gemischen verliefen sehr ähnlich. Nachfolgend durchgeführte thermodynamische Berechnungen bestätigen den experimentellen Befund. So veranschaulichen die $\Delta G = f(T)$ -Kurven für die BF_3 -Bildung in Abb. 23 deutlich, daß die Reaktion von B mit NaF zu BF_3 erst bei Temperaturen von über $2450^\circ C$ mit genügender Ausbeute abläuft, das gasförmige BF_3 aus AlF_3 nach

der Reaktion



aber bereits bei 1370°C entsteht.

Diese praktischen und theoretischen Ergebnisse geben auch eine Erklärung dafür, weshalb die Schroll'sche Methode¹³³⁾ zur Mikroborbestimmung in Graphiten, bei der zur Verflüchtigung von Bor dem Graphit NaF und AlF_3 zugemischt werden, so gut funktioniert. Durch die Kombination des reaktionsfreudigen AlF_3 mit dem durch seine günstigen Eigenschaften als Transporthilfe bekannten NaF läßt sich eine hohe Bornachweisempfindlichkeit erzielen.

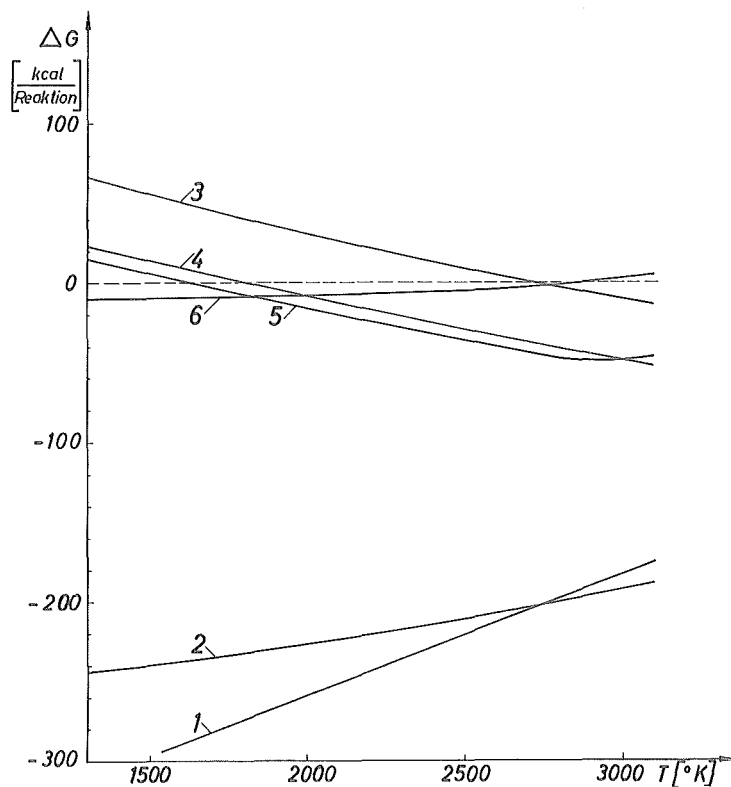


Abb. 23. Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie

- | | |
|---|--|
| 1) $3 \text{ Na} + 3/2 \text{ F}_2 \rightleftharpoons 3 \text{ NaF}$ | 4) $\text{B} + \text{AlF}_3 \rightleftharpoons \text{BF}_3 + \text{Al}$ |
| 2) $\text{B} + 3/2 \text{ F}_2 \rightleftharpoons \text{BF}_3$ | 5) $\text{B} + \text{AlF}_3 + 3/4 \text{ C} \rightleftharpoons \text{BF}_3 + 1/4 \text{ Al}_4\text{C}_3$ |
| 3) $\text{B} + 3 \text{ NaF} \rightleftharpoons \text{BF}_3 + 3 \text{ Na}$ | 6) $4 \text{ B} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C}$ |

Bei den in der Literatur beschriebenen spektrochemischen Verfahren zur Borbestimmung^{134 bis 144)} unterscheidet man a) die direkte spektrographische Methode und b) die spektralanalytische Untersuchung der Graphitasche.

Während bei der ersten Gruppe das pulverisierte Material direkt entweder aus Lochelektroden oder unter Zusatz von Bindern verpreßt angeregt wird, geht bei der Bestimmung aus Graphitasche eine Anreicherung unter Zusatz von Calciumverbindungen voraus. Aus diesem Grunde ist für die Veraschungsmethode das thermochemische Verhalten der $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ -Verbindungen von besonderem Interesse, vor allem für den Gesichtspunkt der Standardherstellung.

Dem Graphit wird zur Spurenanreicherung vor der Veraschung entweder Ca(OH)_2 als gesättigte Lösung oder CaO zugemischt. Die verschiedenen Autoren benutzten Glühtemperaturen zwischen 800 und 900°C. Golling¹³⁹⁾ stellte bei Veraschungsversuchen mit Ca(OH)_2 -Graphitproben fest, daß bei Veraschungstemperaturen von 800 und 900°C der Hauptbestandteil der Asche aus Ca(OH)_2 und bei 1000°C aus CaO und Ca(OH)_2 -Spuren bestand, während nach mehrstündiger Glühung eines $\text{Ca(OH)}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Gemisches bei 800°C röntgenographisch $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ als Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde.

Für die Untersuchung des thermochemischen Verhaltens von Calciumboraten wurde CaB_4O_7 hergestellt. Es handelt sich bei Calciumtetraborat zwar um ein glasiges und damit röntgenamorphes Produkt, dafür findet auf Grund thermochemischer Berechnungen die Carbidreaktion bei niedrigeren Temperaturen statt als bei den übrigen Boraten. Außerdem wirkt beim CaB_4O_7 -haltigen Preßling unter den vorliegenden Bedingungen die größere Kohlenstoffdichte reaktionsfördernd. Interessant ist beim Calciumboratpreßling Abb. 22 f, daß in der Fraktion zwischen 0,5 und 1 mm Elektrodentiefe zwar B_4C deutlich sichtbar ist, aber keinerlei Interferenzen von CaC_2 auftreten, die Temperatur liegt also zwischen den Siedepunkten von B_4C und CaC_2 .

Die Frage nach dem Mechanismus und der Geschwindigkeit beim Ablauf dieser Reaktionen läßt sich ebenfalls aus den thermodynamischen Betrachtungen und den röntgenographischen Versuchsergebnissen beantworten. Bei den bisher betrachteten Umsätzen ist der Ablauf der Reaktion eine Funktion des jeweiligen Partialdruckes p_{CO} bzw. p_{N_2} und damit der Temperatur. Die topochemische Reaktion läuft dabei in zwei Teilstufen ab. Zuerst findet an den Berührungsflächen der festen Reaktionsteilnehmer unter Bildung von CO ein Redoxprozeß zu Bor statt, welches dann mit Graphit in das Carbid überführt wird. Das Auftreten von elementarem Bor wurde in B_2O_3 -haltigen Graphitelektroden bestätigt, die entweder nur einige Sekunden oder mit geringer Stromstärke abgebrannt wurden (Abb. 26 a). Der negative Wert der freien Reaktionsenthalpie von $4\text{ B} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C}$ (Abb. 23) ändert sich nur wenig mit der Temperatur, so daß hier der Reaktionsverlauf nur von der Transportgeschwindigkeit der festen Partner abhängt. Wie aus dem Röntgenergebnis (Abb. 22e) ersichtlich ist, verläuft die Reaktion auch in den kälteren Teilen der Elektrode mit guter Ausbeute, deshalb muß die Diffusionsgeschwindigkeit genügend groß sein.

Weiterhin zeigen die Abb. 22a-h, daß die B_4C -Bildung aus den Elementen gegenüber der aus sämtlichen anderen Borverbindungen bevorzugt ist. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktion $4 B + C \rightleftharpoons B_4C$ thermodynamisch bis zu hohen Temperaturen immer begünstigt wird und daß außerdem die anderen borhaltigen Gemische bei Bogentemperatur gasförmige und leichtflüchtige Reaktionsprodukte liefern, die in den Elektroden Kanäle und Risse bilden und das Preßgemisch auflockern. Vermutlich werden als Folge dieser Verlängerung der Diffusionswege die Reaktionen unterbrochen. Der unterschiedliche thermochemische Reaktionsverlauf bei verschiedenen Borverbindungen läßt sich bereits aus der Oberflächenbeschaffenheit abgebrannter Elektroden ablesen, wie Abbildung 24 a, b zeigt.

Alle borhaltigen Preßlinge, ausgenommen die mit reinem Bor, weisen neben ihrer Dilatation tiefe Rißbildung auf. Auffallend sind das an der im $Ar-O_2$ -Strom gekühlten Oberfläche kondensierte feinkristalline Boroxid des B_2O_3 -haltigen Preßlings und die Schmelzperlen von CaB_4O_7 der entsprechenden Borat-Graphitelektrode. Besonders fällt das in großen Schuppen kondensierte B_2O_3 an dem H_3BO_3 -haltigen Anodenpreßling auf. Diese Abscheidungsform ist vermutlich auf die Zersetzung der H_3BO_3 zurückzuführen. Der ausströmende Wasserdampf führt größere B_2O_3 -Mengen wie durch einen Aufblähungsvorgang aus dem Preßgemisch auf die Oberfläche, wo durch Kondensation diese großen schuppenförmigen Gebilde entstehen.

Wie man aus den Abb. 24a, b ersieht, treten bei den niedrig siedenden Substanzen beachtliche Materialverluste durch die Elektrodenwände auf.

4.24 Die Thermochemie B_2O_3 -haltiger Graphitpreßlinge in verschiedenem Arbeitsgas.

Neben den Untersuchungen in Argon-Sauerstoff wurden Reaktionen in Ar , N_2 , O_2 , He sowie in N_2-O_2 -Gemischen durchgeführt. Als Modellsubstanz diente hierbei ein B_2O_3 -haltiges Graphitgemisch. Man unterscheidet in der emissionsspektrographischen Bogenmethode zwar zwischen der primären Substanzverdampfung, wozu u.a. das hier behandelte thermochemische Reaktionsverhalten zu rechnen ist und dem Sekundärprozeß, in dem die Anregung der Gasphasen im Bogenplasma abläuft. Naturgemäß lassen sich diese Vorgänge jedoch nicht trennen.

Boumans¹¹⁸⁾ untersuchte in seiner umfangreichen Arbeit über die spektrochemische Analyse mit dem Gleichstrombogen eingehend die Plasmatemperatur als Funktion des Elektronendruckes. Ebenfalls mit dem Einfluß des Elektronendruckes beim Arbeiten im Lichtbogen beschäftigt sich Vukanović¹⁴⁶⁾. In weiteren wichtigen Untersuchungen^{145, 147 bis 151)} werden die Zusammenhänge zwischen Brennspannung, zugeführter elektrischer Leistung und Anodentemperatur bei Bogenanregung in den verschiedensten Arbeitsgasen behandelt. In die Diskussion des gesamt-

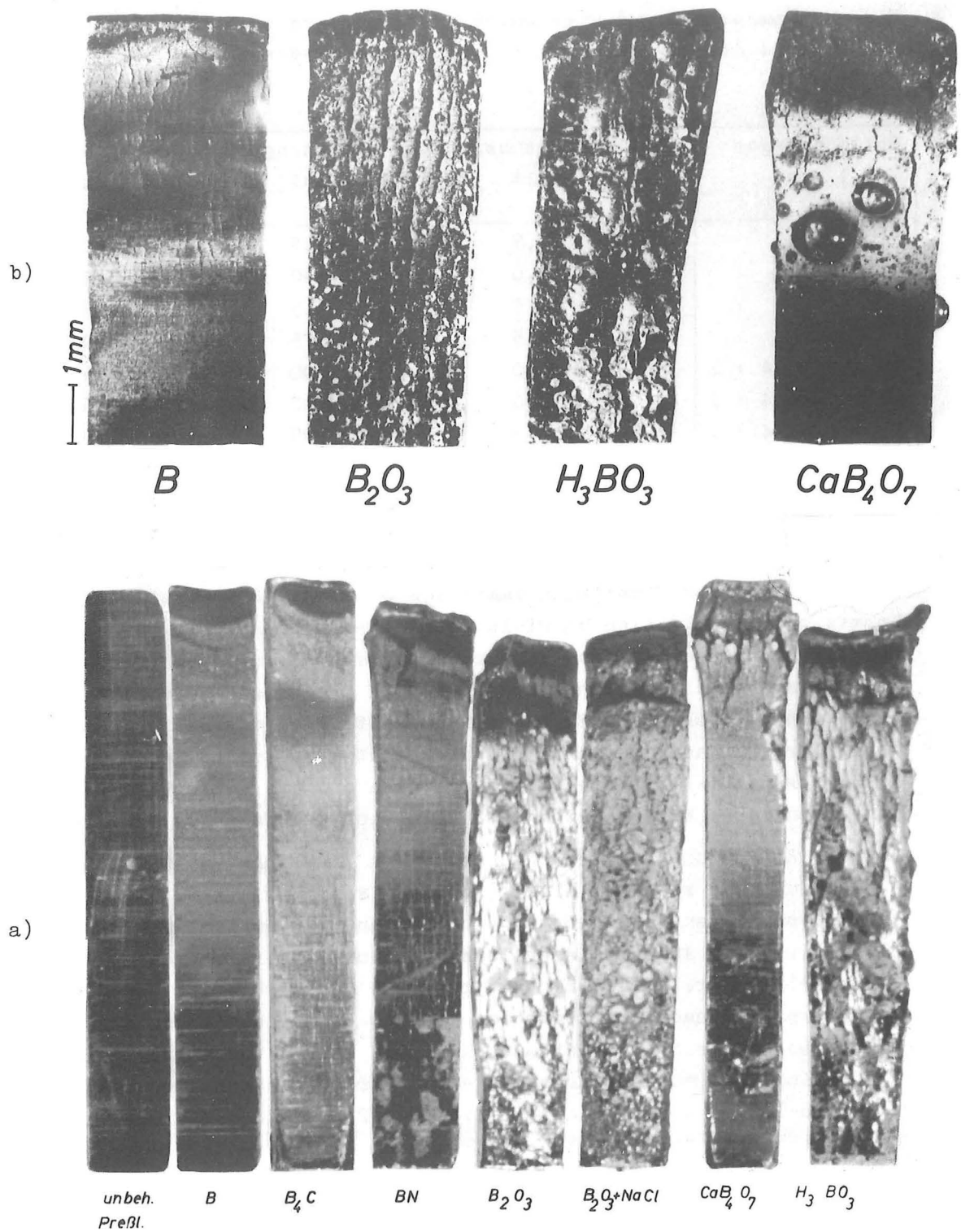


Abb. 24 a,b. Borhaltige Anodenpreßlinge nach der Reaktion im 10 A-
Gleichstrombogen
Anregung: 20 s in $Ar : O_2 = 4 : 1$ (1l/min)
5^w/o Bor in RW-A Graphit

ten Fragenkomplexes gehören außerdem die chemische Affinität zwischen Elektrodenmaterial und umgebender Gasatmosphäre bei hohen Temperaturen¹²⁷⁾ und die physikalischen Daten der Entladungsgase¹⁵²⁾.

Tabelle: 10

Entladungsgas l l/min	Mittlere Brennspannung Volt	Leistung Watt	B ₄ C-Nachweisgrenze (Anodentiefe) mm
Ar	21,5	215	3,0
He	39,0	390	3,5
O ₂	51,5	515	3,5
N ₂	57,5	575	2,0
Ar : O ₂ = 4 : 1	40,0	400	2,5
He : O ₂ = 4 : 1	50,0	500	2,5
N ₂ : O ₂ = 4 : 1	50,5	505	1,0

Wie die röntgenographischen Ergebnisse in Tab. 10 zeigen, wird beim Abbrand in den Reinstgasen Ar, He, N₂, O₂ und in Gemischen mit O₂ im Verhältnis X : O₂ = 4 : 1 (1 l/min) bei anodischer Schaltung in den B₂O₃-haltigen Preßlingen immer B₄C gebildet. Der quantitative Umsatz zu B₄C läßt sich dabei in deutlicher Abhängigkeit vom Arbeitsgas durch unterschiedliche Elektrodenschichten verfolgen (Tabelle 10). Zur Diskussion dieser röntgenographischen Ergebnisse wurden bei einer Reihe von Versuchen die Brennspannungszeitkurven mit Hilfe eines Oszillographen aufgezeichnet und nach photographischer Registrierung ausgemessen. Die mittleren Spannungsdaten und die Werte über die dem Bogen zugeführte Leistung befinden sich ebenfalls in Tabelle 10.

Bei der Bogenerhitzung der B₂O₃ dotierten Preßlinge in Ar fand die B₄C-Bildung bis zu einer Elektrodentiefe von 3 mm statt. Aus den thermodynamischen Berechnungen (Abb. 20 und 21) ersieht man, daß theoretisch zum Ablauf dieser Reaktion eine Temperatur von etwa 1570°C erforderlich ist. Berücksichtigt man, daß die Carbidentstehung als Sekundärprozeß nach der Reduktion des B₂O₃ zum elementaren Bor abläuft, so wird eine Mindesttemperatur von 1620°C verlangt. Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis einer pyrometrischen Temperaturmessung von 1600°C bei 3 mm Abstand von der Brennfläche überein.

Es ist bekannt, daß eine lineare Beziehung zwischen der Anodentemperatur T und der zugeführten Leistung N in Watt ($N = U \cdot J$) besteht¹⁴⁵⁾. Wenn auch die Steigung der Funktion $T = f(N)$ bei den einzelnen Arbeitsgasen unterschiedlich ist, so läßt sich die Reaktion zu B₄C doch diskutieren. Beim Arbeiten in Edelgasen steigt mit zunehmender Leistungsaufnahme die B₄C-Bildung von 3,0 mm bei Argon auf 3,5 mm bei Helium an. Gültig ist diese Korrelation auch bei der Bogenerhitzung in Sauerstoff, jedoch findet hier bereits ein beachtlicher Abbrand der Elektroden statt. Für das vorliegende Beispiel scheint diese lineare Beziehung bei Verwendung von Stickstoff als Entladungsgas nicht zu bestehen, wie die geringe B₄C-Ausbeute trotz der be-

sonders hohen Leistungsdaten vermuten läßt. Tatsächlich liegt hier eine Ausnahme vor, wie die thermodynamischen Berechnungen zeigen. Es ergibt sich, daß bei der Reaktion $B_2O_3 + C$ in N_2 bereits bei Temperaturen um $1100^\circ C$ BN entsteht, während B_4C erst bei einer Temperatur von etwa $2000^\circ C$ mit genügender Ausbeute gebildet wird.

Experimentell wurden die Reaktionen $4 BN + C \rightleftharpoons B_4C + 2 N_2$ (Abb. 22 d) und $2 B_2O_3 + 7 C \rightleftharpoons B_4C + 6 CO$ in N_2 (Tabelle 10) bestätigt. Beim Abbrand in N_2 konnte immerhin B_4C bis zu einer Anodentiefe von 2 mm nachgewiesen werden. Man kann annehmen, daß bei Anregung in Stickstoff in den kühleren Elektrodenschichten den thermodynamischen Forderungen entsprechend die erste Teilreaktion zur BN-Bildung führt; erst bei Temperaturen über $2000^\circ C$ findet dann eine Konvertierung zum Carbid statt. Für diese Annahme spricht, daß in einer BN-Elektrode in 2,5 mm Anodentiefe (erstes Auftreten von B_4C) tatsächlich pyrometrisch eine Oberflächentemperatur von über $1800^\circ C$ ermittelt wurde.

Bornitrid besitzt die gleiche Kristallstruktur mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten wie Graphit, so daß BN im vorliegenden Fall aus den Röntgeninterferenzen nur bei höheren Konzentrationen auf Grund von Intensitätsunterschieden zwischen Graphit- und Bornitridreflexen nachweisbar ist. Außerdem sind beide Substanzen miteinander isoster. Indirekt bestätigt das gleichzeitige Fehlen von B_4C - und B_2O_3 -Röntgeninterferenzen die Nitridbildung.

Die Reaktionen in Gasgemischen, die O_2 enthalten, verlaufen völlig anders. Es verschwinden die beim Arbeiten in Ar und He beobachteten Unterschiede im thermochemischen Reaktionsablauf beim Abbrand in Edelgas-Sauerstoffgemischen (Tabelle 10). Die Unterschiede in der Brennspannung werden wesentlich geringer.

Hier läßt sich zwischen der B_4C -Ausbeute und der $N = f(T)$ -Beziehung wegen der Reaktionsfreudigkeit Elektrodenmaterial-Sauerstoff auch kein angenäherter Zusammenhang erkennen. Das gilt besonders für den Abbrand im N_2 - O_2 -Gemisch.

Das Argonplasma ist infolge seines günstigen Elektronendruckes relativ unempfindlich gegen das Vorhandensein leicht ionisierbarer Elemente, in Helium sind dagegen bereits durch geringe Zusätze an Alkalien bzw. Erdalkalien weitgehende Veränderungen im Spannungs- und Temperaturverlauf¹⁵⁰⁾ zu beobachten. Dieser Effekt läßt sich ebenfalls bei Entladung in Ar- O_2 -Gemischen registrieren, so daß sich aus den Brennspannungs-Zeitkurven Unterschiede in der Elektrodenzusammensetzung ablesen lassen. Die Ergebnisse der Na- und Ca-haltigen Anoden in Abb. 25 weisen deutlich auf die Beeinflussung der Anregungsbedingungen als Folge der niedrigen Ionisierungsenergien dieser Elemente hin.

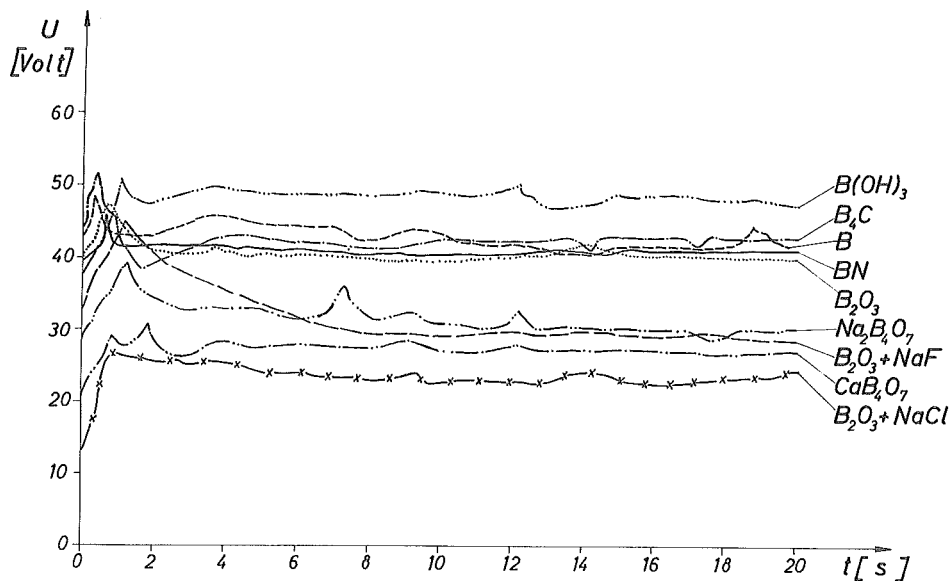


Abb. 25. $U = f(t)$ – Kurven verschiedener borhaltiger Graphitanoden
($5^w/oB$)

Anregung: 20 s im 10 A-Gleichstrombogen in $Ar:O_2 = 4:1$ (1 l/min)

Eine bemerkenswerte Erhöhung der Brennspannung tritt beim Abbrand der H_3BO_3 -haltigen Elektroden auf. Das dürfte auf die Veränderung des Entladungsgases infolge Entbindung beachtlicher Mengen an CO und H_2 zurückzuführen sein. So werden z.B. durch die Zersetzung der H_3BO_3 je Preßling etwa $40\text{ N cm}^3 H_2O$ frei.

Wie erwartet, sind in Argon die Spannungskurven nicht spezifisch für das Elektrodenpreßgemisch. Auf die Wiedergabe dieser Ergebnisse wird deshalb verzichtet.

Interessant sind auch die Röntgenergebnisse an den kathodisch geschalteten Graphitstiften. Hier hatte sich je nach Arbeitsgas B, B_2O_3 bzw. B_4C abgeschieden.

4.25

Die Borcarbidbildung als Funktion der Stromstärke.

Das thermochemische Verhalten boroxidhaltiger Anodenpreßlinge als Funktion der Stromstärke läßt sich aus den Röntgendaten in Abb. 26 a – e ablesen. Der Abbrand dieser Elektroden erfolgte im Argon-Sauerstoffgemisch. Mit Ausnahme der Stromstärke wurden alle Parameter konstant gehalten.

Bei der Diskussion der Ergebnisse fällt auf, daß beim 5 A-Bogen röntgenographisch kein Carbid nachweisbar war. Außerdem lagen bis zu einer Anodentiefe von 1,5 mm keine Borverbindungen mehr vor. Das beweist, daß in den positiven Elektroden die zur Carbidbildung und damit zur Fixierung der Borverbindungen im Preßling theoretisch ge-

forderte Temperatur von mindestens 1570° unmittelbar nach Zündungsbeginn nicht erreicht wird. Andererseits genügt die Anodentemperatur zur vollständigen Verdampfung des B_2O_3 aus den oberen Elektrodenschichten. Der Siedepunkt des Oxides liegt bei $1500^{\circ}C$. Es weist jedoch schon bei wesentlich tieferen Temperaturen einen beachtlichen Dampfdruck auf. Bei eigenen Glühversuchen von B_2O_3 bei nur $800^{\circ}C$ konnten bereits hohe Verdampfungsverluste beobachtet werden. In einer Untersuchung von Golling¹³⁹⁾ wird ebenfalls auf die Flüchtigkeit des Boroxids hingewiesen.

Von besonderem Interesse ist die thermochemische Reduktion des B_2O_3 zu elementarem Bor (Abb. 26 a). Wie bereits betont, läßt sich dadurch die Reaktion zum B_4C in zwei Stufen zerlegen. Die Carbidbildung verläuft zuerst über den thermodynamisch ungünstigeren Redoxprozeß zum Bor, dem anschließend die Carbidisierung folgt.

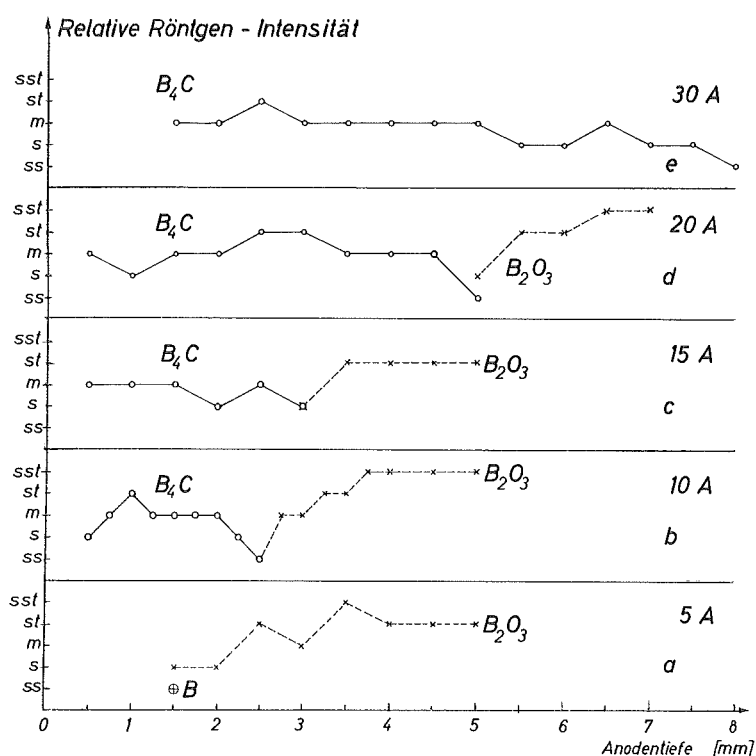


Abb. 26 a - e. Ergebnisse der Röntgenbeugung an Horizontalschnitten boroxidhaltiger Graphitelektroden ($5^W/oB$)

Anregung: 20 s im Gleichstrombogen bei verschiedenen Stromstärken
in $Ar : O_2 = 4 : 1$ (1 l/min)

Die Ergebnisse der Phasenuntersuchung an Preßelektroden, die mit steigender Stromstärke abgebrannt wurden (Abb. 26 b-e) bestätigen die lineare Beziehung zwischen Anodentemperatur und zugeführter Leistung.

Ist normalerweise das Borcarbid in der Schnittfraktion von 250 - 500 μ nachweisbar, so war dieses bei einer Stromstärke von 30 A erst ab 1,5 mm möglich, d.h. die Anodentemperatur reichte in diesem Falle aus, um das B_4C bis zu der angegebenen Elektrodentiefe zu verdampfen. Auf die röntgenographischen Versuchsergebnisse, die bei der Untersuchung des thermochemischen Reaktionsverhaltens als Funktion der Anregungszeit beim Abbrand in 10 A-Bogen in $Ar-O_2$ registriert wurden, soll zur Vermeidung von Wiederholungen hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß eine ähnliche Parallelität zwischen Carbidbildung und steigender Abbrandzeit zu beobachten war, wie bei Variation der Stromstärke. Bemerkenswert ist wiederum der Nachweis von elementarem Bor bei einer Brennzeit von nur 1 s. Daraus sieht man, daß nicht nur die Stromstärke und damit die Anodentemperatur, sondern auch die Anregungszeit als Parameter den vollständigen Reaktionsablauf mitbestimmt.

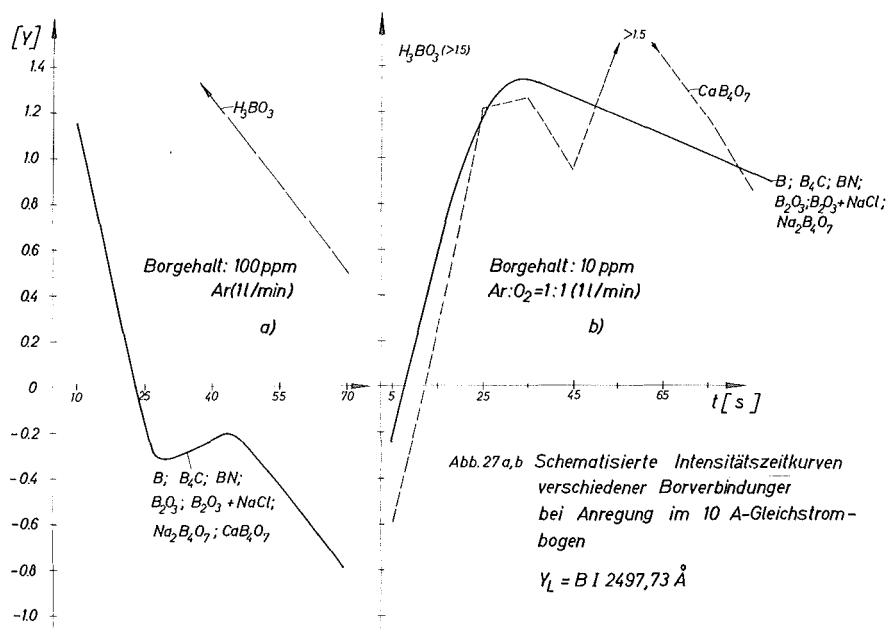
4.26 Die Beeinflussung der spektroskopischen Ergebnisse durch den thermochemischen Reaktionsmechanismus.

Nach den eingehenden Untersuchungen über das thermochemische Verhalten verschiedener borhaltiger Graphitanoden soll hier sein Einfluß auf die spektroskopische Linienintensität diskutiert werden. Zu diesem Zweck wurden 1) die Intensitätszeitkurven verschiedener Borverbindungen aufgenommen und 2) die Linienintensität in Abhängigkeit von chemischer Bindung und Arbeitsgas näher untersucht. Die Anregung erfolgte wiederum im 10 A-Gleichstrombogen bei anodischer Schaltung in Argon bzw. im $Ar-O_2$ -Gemisch. Die Belichtungszeit betrug bei der Registrierung der Fahrtdiagramme während der Entladung in Argon jeweils 10 s, beim Arbeiten im $Ar-O_2$ -Gemisch hingegen genügten 5 s. Zum Plattentransport wurde unabhängig von der Gasatmosphäre der Aufnahmeverlauf für 5 s unterbrochen.

1.) Die in Abb. 27 a, b aufgeführten $Y = f(t)$ Kurven sind schematische Darstellungen des charakteristischen Verdampfungsverhaltens der Borverbindungen beim Abbrand a) in Ar und b) im $Ar-O_2$ -Gemisch. Diese Schematisierung war zweckmäßig, da alle untersuchten Substanzen in ihrem Abbrandverhalten sich ähnlich verhielten. Eine Ausnahme bildeten die Preßlinge mit H_3BO_3 beim Erhitzen in beiden Arbeitsgasen und mit CaB_4O_7 in $Ar-O_2$.

Wie bereits erwähnt, werden infolge Dehydration der H_3BO_3 größere Materialmengen in die Bogenzone transportiert. Dadurch erhöht sich die Intensität der Spektrallinien beachtlich. Auch der zeitliche Elektrodenabbau ist in diesem Falle von dem der übrigen Substanzen verschieden.

Der Abbau von CaB_4O_7 in Preßlingen beim Abbrand in $Ar-O_2$ verlief stoßweise, wie das Beispiel in Abb. 27 b zeigt. Bei wiederholten Versuchen ließ sich bei dieser Substanz keine Gesetzmäßigkeit im Abbrandverhalten nachweisen.



2.) In der Abb. 28 sind die bei unterschiedlichen Arbeitsbedingungen gefundenen Absolutintensitäten in Abhängigkeit von der chemischen Bindung der borhaltigen Substanzen und der Art des Arbeitsgases aufgezeichnet. Es handelt sich hierbei um den jeweiligen Mittelwert aus mindestens 3 - 5 Einzelmessungen. Der Einfachheit halber sind die Ergebnisse von drei verschiedenen Versuchsreihen in einer Abbildung zusammengefaßt. Es dürfen daher nur gleichschraffierte Säulen verglichen werden.

Die spektralanalytischen Ergebnisse, die sich aus der Verdampfung der verschiedenen Borverbindungen bei Anregung in Argon ergaben, beweisen die Beeinflussung des Spektrums durch unterschiedliche Bindungsverhältnisse. Auffallend ist das Intensitätsminimum bei den Elektroden mit Borpulver. Obwohl nach den Daten der röntgenographischen Phasenanalyse bei der Bor-dotierten Elektrode während des Abbrandes bevorzugt Borcarbid entsteht (Abb. 22 e), werden bei den B_4C -Graphitpreßlingen höhere Schwärzungswerte beobachtet als bei B-haltigen Elektroden. Man kann annehmen, daß die Reaktion zum Carbid eine gewisse Zeit benötigt, d.h. daß während identischer Anregungsdauer bei beiden Anoden unterschiedliche Borgehalte infolge Diffusion in die Verdampfungszone gelangen. Beim Boroxid wird durch dessen thermochemisches Verhalten in der Graphitmatrix die gleiche Linienintensität wie beim B_4C erreicht.

Interessant sind die Linienintensitätswerte der $Na_2B_4O_7$ - und $B_2O_3 + NaCl$ -haltigen Elektroden, die trotz identischer Bor- und Natriumgehalte besonders unterschiedlich sind. Dadurch werden die Einflüsse der chemischen Bindung und der physikalischen Daten der Ausgangssubstanzen auf das spektrochemische Ergebnis deutlich. Wie oben bereits betont, ist die beim Borax beobachtete hohe Intensität auf dessen schnelle Zersetzung und die Transportwirkung der entstehenden Zersetzungs- und Reaktionsprodukte zurückzuführen. Diesem erhöhten Ma-

terialtransport in die Anregungszone wirkt wegen der niedrigen Ionisierungsenergie des Natriums dessen Einfluß auf die Bogentemperatur (Abb. 25) entgegen. Beim unzerstört verdampfenden Kochsalz der $B_2O_3 + NaCl$ -Preßlinge bestimmt nur das Verhalten des Alkalielementes die Plasma- und Anodentemperatur und damit den Verdampfungsvorgang.

Die ungünstige Wirkung calciumhaltiger Substanzen auf spektrochemische Ergebnisse wird wie bei der Aufnahme der $Y = f(t)$ -Kurve (Abb. 27 b) auch bei der Bestimmung der Borintensitäten in CaB_4O_7 -dotierten Elektroden deutlich.

In Argon-Sauerstoff findet eine Angleichung der Schwärzungswerte bei der Anregung von B-, B_4C -, B_2O_3 - und BN-Preßpastillen statt. Dadurch werden Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der hier im ppm-Bereich vorliegenden Borverbindungen eliminiert. Erwartungsgemäß führt bei H_3BO_3 -haltigen Elektroden die dominierende Trägerwirkung der gasförmigen Reaktionsprodukte unabhängig vom Arbeitsgas zu wesentlich höheren Linienintensitäten.

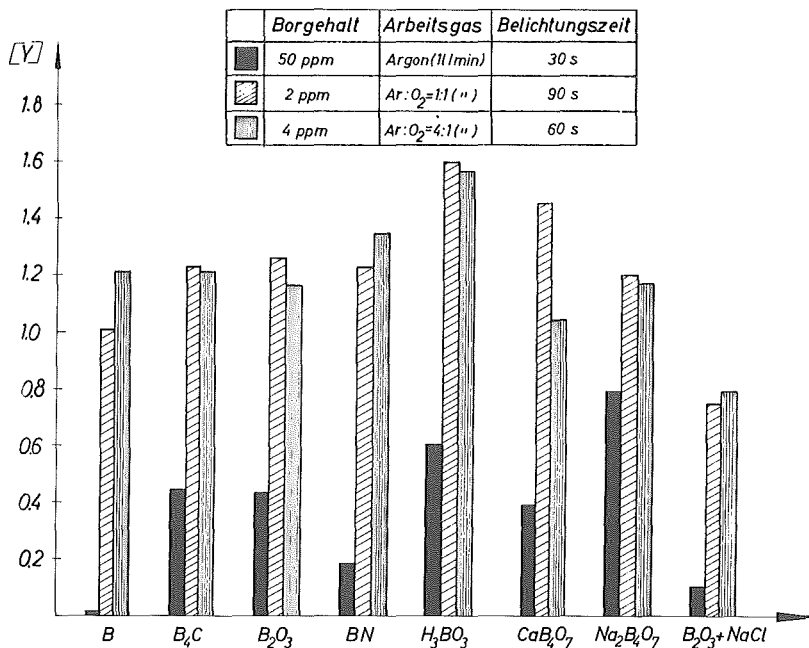
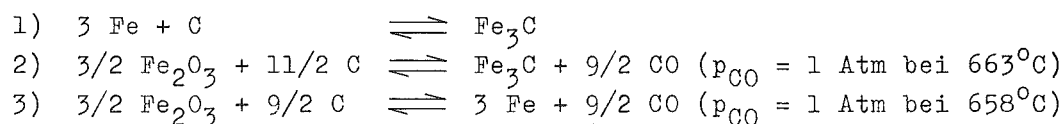


Abb. 28. Der Einfluß der chem. Bindung und des Arbeitsgases auf die Linienintensität (B I 2497.73 Å) bei Anregung im 10 A-Gleichstrombogen.

4.3

Thermochemische Reaktionen in eisenhaltigen Graphitanoden

In Kap. 4.2 wurde vorwiegend das thermochemische Verhalten borhaltiger Graphitpreßlinge beim Abbrand im Gleichstrombogen behandelt. Ungeklärt blieb das physikalische Verhalten der Borverbindungen bei den Abbrandtemperaturen. Wir versuchten diese Frage mit Hilfe der radioaktiven Tracermethode zu beantworten. Ein geeignetes Borisotop steht für solche Untersuchungen nicht zur Verfügung; als Ersatz verwendeten wir das Fe^{59} -Nuklid (s. Kap. 4.5 und 4.6). Um Rückschlüsse von dem Verhalten des Fe^{59} auf das des Bors ziehen zu können, war es zunächst notwendig, das thermochemische und physikalische Verhalten von Eisen in Graphitelektroden zu studieren. Zur Abschätzung der bei den vorliegenden Abbrandbedingungen möglichen Reaktionen wurde die freie Enthalpie nachfolgender Reaktionen für verschiedene Temperaturen berechnet.



Die entsprechenden $\Delta G = f(T)$ -Kurven sind in Abb. 29 aufgetragen.

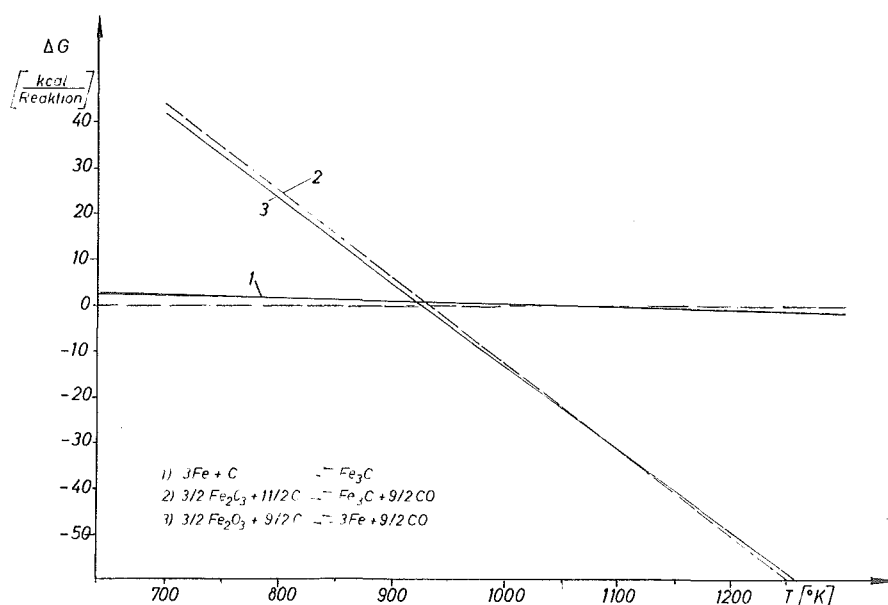


Abb. 29. Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie

Die Abb. 29 zeigt, daß die $\Delta G = f(T)$ -Kurven der beiden Reaktionen 2) und 3) sehr ähnlich verlaufen; außerdem wird in beiden Fällen der Wert der freien Reaktionsenthalpie bei etwa 660°C Null, d.h. der CO-Partialdruck erreicht 1 Atm. Die Reaktion 1) hingegen zeigt einen gänzlich anderen Verlauf, und ΔG wird erst bei einer Temperatur von 807°C Null. Wegen der ähnlichen ΔG -Werte von Reaktion 2) und 3) ist eine sichere Voraussage über den Reaktionsablauf aus den thermodynamischen

Daten allein also nicht zu erhalten.

Betrachtet man das Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff, so ergibt sich, daß Fe_3C theoretisch entsprechend seiner Formel bei 6,67 W/o Kohlenstoff in Eisen als reines Carbid vorliegt¹⁵³); dieser Gefügebestandteil wird mit Zementit bezeichnet. Über die Gleichgewichtszustände bei noch höheren Kohlenstoffgehalten sagt das Fe-C-Zustandsdiagramm nichts aus, da seine vollständige Ermittlung bisher anscheinend an den Versuchsschwierigkeiten gescheitert ist. Aus kohlenstoffreichen ($< 6,67$ W/o C) Fe-Schmelzen können sowohl Graphit als auch Zementit oder beide nebeneinander kristallisieren. Dabei wird die Bildung von Zementit durch beschleunigte Abkühlung begünstigt. Beim Glühen zementitreicher Legierungen kann sich durch Zerfall von Fe_3C elementarer Kohlenstoff bilden. Obwohl diese Zerfallsneigung bei zementitarmen Legierungen viel geringer ist, sind Eisen oder eisenreiche Mischkristalle mit freiem Kohlenstoff im stabilen Gleichgewicht; während mit Eisencarbid ein metastabiles Gleichgewicht besteht^{153,154}). Thermodynamische Daten zeigen jedoch, daß der Stabilitätsunterschied zwischen Carbid und Graphit enthaltenden Legierungen gering ist.

Bei unseren Arbeitsbedingungen (5 W/o Fe in Graphit, hohe Temperaturen, beschleunigte Abkühlung) dürfte demnach in unseren Anodenpreßlingen bei der Lichtbogenerhitzung mit weitgehender Bildung von Zementit zu rechnen sein. Andererseits ist nichts über die Stabilität des Fe-Carbides im System Fe_3C -C bekannt. Unsere chemisch und röntgenographisch ermittelten Ergebnisse zeigen, daß Zementit und metallisches Eisen nebeneinander in den Anodenschnitten vorlagen. Man darf deshalb annehmen, daß wegen des Graphitüberschusses und der herrschenden Anodentemperaturen eine gewisse Zementitzersetzung erfolgt.

4.31 Identifizierung der eisenhaltigen Reaktionsprodukte

Die Identifizierung der eisenhaltigen Reaktionsprodukte in der Graphitmatrix war wegen der möglichen Vielfalt an oxidischen, carbidischem und metallischem Eisen bei alleiniger Verwendung der Röntgendiffraktometrie nicht immer eindeutig (Debye-Scherrer-Methode; Kameradurchmesser 57,3 mm, Co-K α Strahlung). Wir benutzten deshalb zusätzlich die Brom-Methanol Extraktionsmethode¹⁵⁵) zur Trennung des metallischen Eisens und des Eisencarbides von den anderen Fe-Verbindungen.

Zur Extraktion von metallischem Eisen und Eisencarbid wurde die Substanz von jeweils einer 500 μ Anodenschnittfraktion gewogen, mit Brom-Methanol versetzt, im Wasserbad erhitzt und filtriert. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels und Zersetzen der Bromide mit Schwefelsäure wurde das extrahierte Eisen nach Zugabe von Ammonrhodanid mit einem Spektralphotometer bestimmt.

Das gleiche geschah mit den oxidischen Eisenverbindungen nach Lösen des Filtrationsrückstandes.

In Abb. 30 und Tabelle 11 sind die Versuchsergebnisse über das thermochemische Verhalten von Graphitpreßlingen aufgeführt, die metallisches Eisen bzw. Fe_2O_3 enthielten und in Argon oder im Ar-O_2 -Gemisch abgebrannt wurden. Während in Abb. 30 der in den Elektrodenschnitten chemisch ermittelte relative Eisengehalt aufgetragen ist, sind in Tabelle 11 die qualitativen Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zusammengefaßt.

Es fällt auf: In allen Anodenpreßlingen waren - unabhängig vom Ausgangsgemisch der Elektroden und vom verwendeten Arbeitsgas - Fe_3C und metallisches Eisen vorhanden. Wie dabei die Ergebnisse der Untersuchungen oxidhaltiger Elektroden zeigen, lag Fe_3C in sämtlichen Anodenfraktionen vor, das met. Fe war jedoch nur im oberen Teil der Elektroden bis zu 9 mm (Anode III) bzw. 10 mm (Anode IV) nachweisbar. Daraus muß man folgern, daß die Reaktion von Fe_2O_3 mit Kohle bis zur Bildung von Fe_3C verläuft; dieses zerfällt unter den verwendeten Arbeitsbedingungen (Anode III) oberhalb von etwa 1075°C in die Elemente. Eine Aussage über die Konzentrationsverteilung der identifizierten Substanzen war bei diesen Versuchen mit Hilfe der Röntgenmethode nicht möglich, weil die Preßlinge bis zu 15 mm geschnitten wurden und deshalb nach dem Abbrand mit einem Graphitgerüst versehen werden mußten. Immerhin aber ließ sich aus den Röntgendiagrammen ersehen, daß die Interferenzen von met. Fe im oberen Bereich der Elektroden eine höhere Intensität aufwiesen als die Reflexe von Zementit.

Bemerkenswert ist auch, daß die chemisch ermittelte Verteilung von met. Fe und Fe_3C einerseits und von oxidischem Eisen andererseits durch die röntgenographische Phasenanalyse weitgehend aufgeklärt und bestätigt werden konnte. Besonders interessant sind dabei die Röntgendaten für die in Argon abgebrannte Anode III. Hier läßt sich stufenweise der Redoxprozeß vom Fe_2O_3 über Fe_3O_4 , FeO , met. Fe zum Fe_3C genau verfolgen. Die Ergebnisse bei den oxidhaltigen Elektroden zeigen, daß die Reduktion beim Abbrand in Argon bis zu etwa 8,5 mm Preßlingtiefe fast vollständig ablief; bei Ar-O_2 wegen der höheren Anodentemperaturen bis zu 10 mm. Darüber hinaus war jedoch noch etwas Fe_3C bis zur untersuchten Elektrodentiefe von 15 mm nachzuweisen. Einerseits reichen also vermutlich die Temperaturen auch in diesem Elektrodenteil dazu aus, daß die betrachtete Reaktion ablaufen kann, aber sie genügen nicht zur schnellen Gleichgewichtseinstellung. Eine quantitative Reduktion des Fe_2O_3 war auch im heißen Teil der Elektrode während der kurzen Brenndauer von 20 sec nicht zu erreichen, wie die Ergebnisse für die Anode III beweisen.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff dagegen erfolgt noch zusätzlich eine Oxydation (s. Anode II u. IV), so daß der gesamte Reaktionsmechanismus sehr komplex wird. Diese Oxidbildung findet vor allem im kälteren Teil des in Ar-O₂ abgebrannten Fe-haltigen Preßlings statt.

Auffallend sind auch die in Abb. 30 vorhandenen Konzentrationspitzen. Die Ausgangssubstanz war genügend homogen; diese Konzentrationsschwankungen könnten auf Diffusionsvorgänge oder die Transportwirkung des thermochemisch gebildeten CO zurückzuführen sein. Wie aus anderen Untersuchungen^{121,124)} bekannt ist, wird diese Bläserwirkung der Reaktionsgase bereits bei Gehalten im ppm-Bereich wirksam.

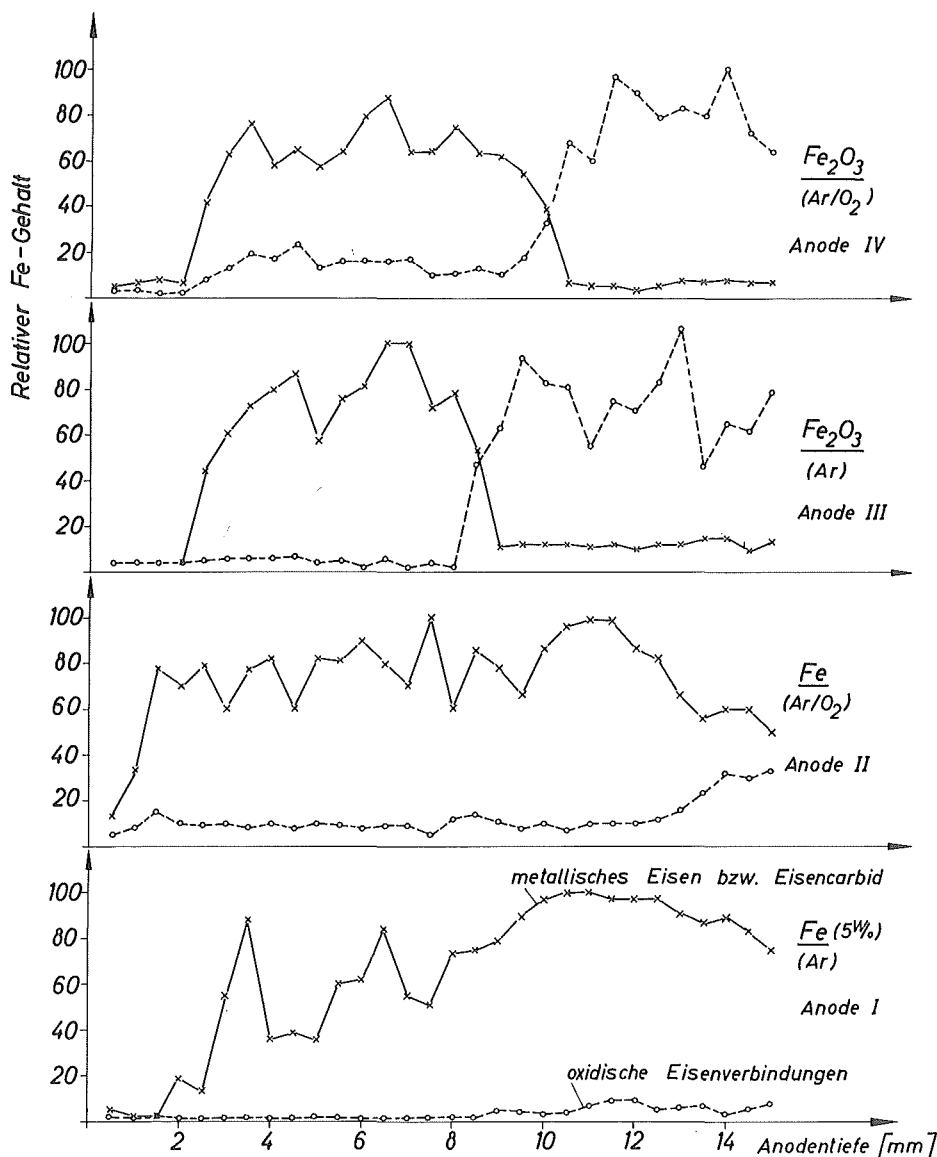


Abb. 30. Verteilung von Eisenverbindungen in Fe bzw. Fe₂O₃ dotierten Graphitanoden nach der Brom- Methanolmethode.

Anregung: 20 s im 10 A-Gleichstrombogen in Ar bzw. Ar : O₂ = 4 : 1
(0,5 l/min)

Tabelle 11 In den Anodenschnittfraktionen röntgendiffraktometrisch nachgewiesene Substanzen

Anodentiefe [mm] (v.d.Brennfläche ausgehend)	Anode I (RWA+5 ^W /oFe) Abbrand: 20 sec in Ar					Anode II (RWA + 5 ^W /oFe) Abbrand: 20 sec in Ar:O ₂ =4:1					Anode III (RWA+Fe ₂ O ₃ (5 ^W /oFe)) Abbrand: 20 sec in Ar					Anode IV (RWA+Fe ₂ O ₃ (5 ^W /oFe)) Abbrand: 20 sec in Ar:O ₂ =4:1				
	met.Fe	Fe ₃ C	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	met.Fe	Fe ₃ C	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	met.Fe	Fe ₃ C	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	met.Fe	Fe ₃ C	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
0,25	+	+				+	+			+	+	+			+		+			
0,5	+	+				+	+			+	+	+			+		+			
0,75	+	+				+	+			+	+	+			+		+			
1,0	+	+				+	+			+	+	+			+		+			
1,25	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+			+
1,5	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
1,75	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
2,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
2,5	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
3,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
3,5	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
4,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
4,5	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
5,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
5,5	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
6,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
6,5	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
7,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
7,5	+	+				+	+			+	+	+	+		+	+	+		+	+
8,0	+	+				+	+			+	+	+	+		+	+	+		+	+
8,5	+	+			+	+	+			+	+	+	+		+	+	+		+	+
9,0	+	+			+	+	+			+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
9,5	+	+			+	+	+			+	+	+	+		+	+	+		+	+
10,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
10,5	+	+			+	+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
11,0	+	+			+	+	+			+	+	+		+	+	+	+		+	+
11,5	+	+				+	+			+	+	+		+	+	+	+		+	+
12,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
12,5	+	+			+	+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
13,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+	+	+	+
13,5	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
14,0	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
14,5	+	+				+	+			+	+	+			+	+	+		+	+
15,0	+	+			+	+	+			+	+	+			+	+	+		+	+

Temperaturmessungen an Anodenpreßlingen

Die Diskussion der Ergebnisse aus den Untersuchungen über das Verdampfungsverhalten und die Verteilung der Fe^{59} -Nuklide in den Preßlingen erfordert die Kenntnis der Anodentemperatur. Es soll deshalb hier zuerst die Temperaturverteilung auf den Elektroden besprochen werden. Die Temperatur wurde an RWA-Preßlingen während der Lichtbogenanregung in Argon mit Hilfe eines Mikropyrometers gemessen und zwar an der Breitseite der quaderförmigen Elektroden von der Brennfäche ausgehend in Schritten von jeweils 0,5 mm, bzw. nach 4 mm von jeweils 1 mm. Die Meßergebnisse T_g korrigierten wir durch Berücksichtigung der Absorption durch die Vorsatzlinsen und der Reflexionsverluste in der Quarzküvette zu \bar{T}_w . Diese Werte sind in den Abb. 31 u. 32 als Funktion des Abstandes h vom Brennfleck aufgetragen.

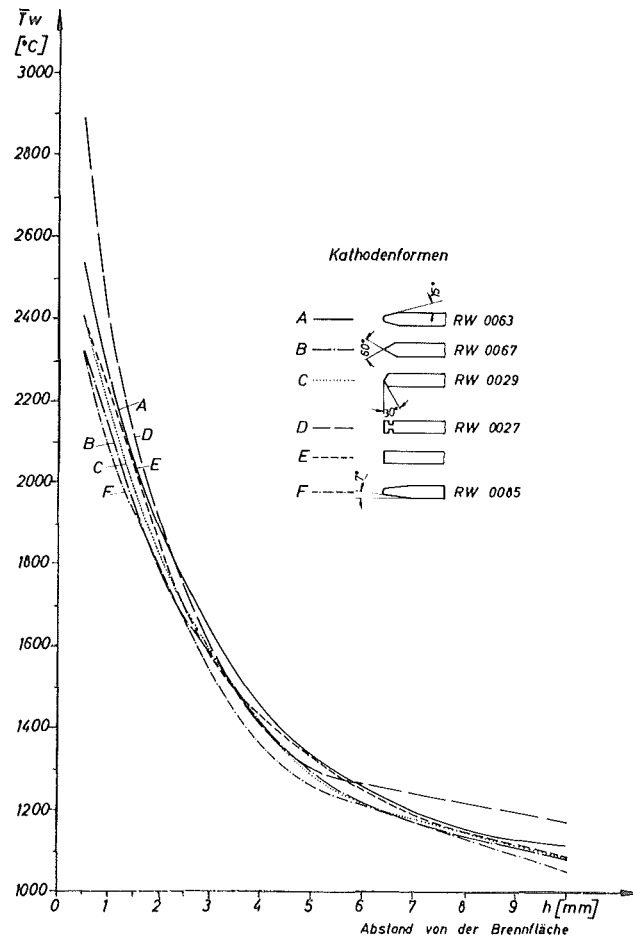


Abb. 31. Einfluß der Kathodenform auf die Oberflächentemperaturverteilung von RWA - Anodenpreßlingen
Anregung: 10 A-Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min)

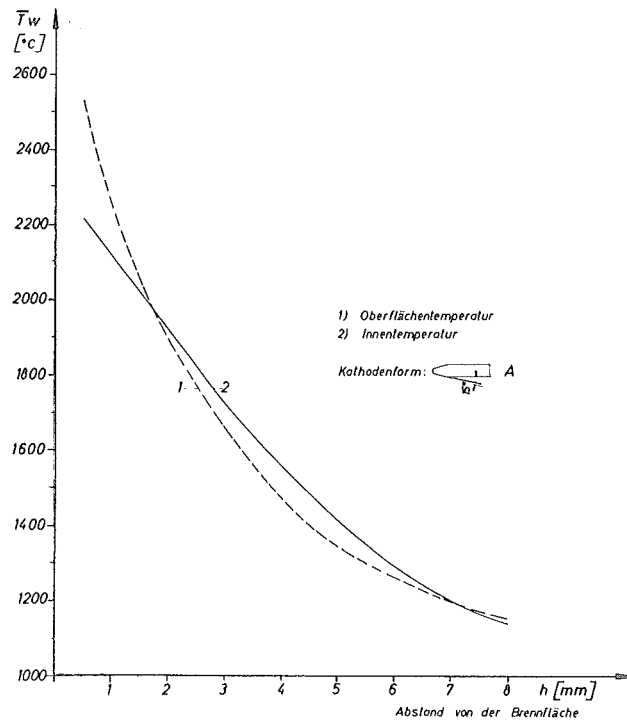


Abb. 32. Anodenoberflächentemperatur im Vergleich zur Innentemperatur auf der Längsachse

Anregung: 10 A-Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min)

Aus den $T = f(h)$ -Kurven in Abb. 31 läßt sich der Einfluß der Gegenelektrodenform auf die Oberflächentemperatur der Anodenpreßlinge ablesen. Abb. 32 zeigt zum Vergleich die Temperaturverteilung auf der Oberfläche und im Innern des Preßlings (Kathodenform A). Zu diesem Zweck wurden die Elektroden von der Breitseite bis zur Mittelachse jeweils einmal von Probe zu Probe angebohrt (0,4 mm Bohrung) und zwar ebenfalls von der Brennfläche ausgehend in Schritten von 0,5 mm bzw. 1 mm.

Jede Temperaturkurve stellt eine Mittelung aus drei Versuchsreihen mit der gleichen Elektroden-Kombination dar. Die Messungen einer Reihe wurden am gleichen Preßling mit einer neuen Gegenelektrode für jeden Meßpunkt vorgenommen. Die Temperatur wurde stets nach 20 s Brennzeit abgelesen.

Wie erwähnt, wird aus dem Kurvenverlauf (Abb. 31) der Einfluß der Gegenelektrode auf die Oberflächentemperatur der Graphitpreßlinge deutlich. Die Kathodenform wirkt sich am stärksten im oberen Teil der Anode, d.h. in Nähe der Brennfläche aus. So liegt z.B. die Oberflächentemperatur in 0,5 mm Entfernung vom Brennfleck bei Verwendung der Kathodenform D um etwa 570°C höher als bei der Kathodenform F. Die \bar{T}_w -Unterschiede bei den anderen Kathodenformen sind nicht so ausgeprägt, aber deutlich meßbar.

Wir vermuten, daß die Ursache für diese Temperaturdifferenzen vorzugsweise in Wärmestrahlungs- und Wärmeleitungsvorgängen in der

Kathode liegen. Das würde beispielsweise erklären, daß trotz sonst identischer Arbeitsbedingungen die Temperaturdifferenz $\Delta \bar{T}_w$ der Anodenpreßlinge bei Verwendung der Kathodenformen D und E in 0,5 mm Entfernung vom Brennfleck noch etwa 480°C beträgt. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß in diesem Anodenbereich (0,5 mm Abstand von der Brennfläche) die Temperaturdaten beachtlich um den jeweiligen Mittelwert streuen (bis zu 60°C). Das gilt vor allem bei Verwendung der planen Gegenelektroden. Wegen der großen Oberfläche neigt hier die Entladung dazu, sich auf den Rand zu richten und sogar an der Elektrode emporzusteigen¹⁵⁶). Im Bereich von etwa 2,5 bis 10 mm sind die Temperaturschwankungen um die jeweilige mittlere Temperatur \bar{T}_w gering (oft nur wenige Grad). Auf den von der Brennfläche weiter entfernten Anodenteilen ist der Unterschied zwischen den gemessenen Temperaturkurven bei allen verwendeten Kathodenformen nicht sehr ausgeprägt. Eine Ausnahme bildet wiederum die Anodentemperaturverteilung beim Arbeiten mit einer planen hinterdrehten Kathode.

Ergebnisse mit der niedrigsten Streubreite ergaben sich beim Abbrand mit der Form A (abgerundeter Graphitstift). Deshalb wurden bei Verwendung dieser sogenannten natürlichen Kathodenform die Zentraltemperatur der entsprechenden Anodenpreßlinge an verschiedenen Stellen gemessen. Die \bar{T}_w -Daten sind in Abb. 32 dargestellt. Erwartungsgemäß weicht die Zentraltemperatur der Preßlinge von der Oberflächentemperatur ab, d.h. es wird ein Temperaturgradient sowohl parallel zur Brennfläche als auch parallel zur Längsachse beobachtet. So liegt die Temperatur auf der Oberfläche bis zu einer Anodentiefe von etwa 1,5 mm (gesehen von der Brennfläche) über den Daten im Zentrum, weil die gesamte Elektrodenkuppe vom Bogenplasma eingehüllt wird. Im Bereich von 1,5 bis 7 mm Anodentiefe verläuft hingegen die Kurve der Oberflächentemperatur unterhalb der anderen. Bei etwa 4 mm Entfernung von der Brennfläche beträgt die maximale Temperaturdifferenz $\Delta \bar{T}_w$ 80 bis 90°C. Die niedrigeren Oberflächentemperaturen sind in diesem Anodenbereich auf Strahlungsverluste und auf die Kühlwirkung des strömenden Arbeitsgases zurückzuführen. Von einer Anodentiefe >7 mm ab ist der Verlauf beider Temperaturkurven praktisch identisch, d.h. hier übernimmt die Wärmeleitung weitgehend den Temperatúrausgleich.

4.5 Die Untersuchung des Verdampfungsverhaltens von Eisen aus Graphit- elektroden mit Hilfe von Fe⁵⁹

Nach der Diskussion über das thermochemische Verhalten borhaltiger- und eisenhaltiger Verbindungen in Graphitmatrix bei Bogenanregung (Kapitel 4.2 u. 4.3) werden hier Ergebnisse mitgeteilt, die sich aus Untersuchungen über das Verdampfungsverhalten von Eisen aus bor-

freien und borhaltigen Graphitelektroden mit Hilfe von Fe^{59} ergaben^{157,158}).

Im Rahmen eingehender Untersuchungen über Longitudinalverteilung von Elementen im Plasma des Gleichstrombogens verwendeten erstmals Vainstein, Belyaev und Mitarb.¹⁵⁹⁻¹⁶¹ radioaktive Isotope in der Spektralanalyse. In diesem Zusammenhang wurde besonders der Einfluß des Trägermaterials auf die Nachweisempfindlichkeit der spektrochemischen Spurenbestimmung in Uranoxiden nach der von Scribner u. Mullin¹⁶² entwickelten "carrier-distillation method" studiert. Nach Meinung der Verfasser verursacht der zugesetzte Träger (hier Ga_2O_3) eine Stabilisierung des Bogens und infolge selektiver Verdampfung der Verunreinigungen eine scharfe Trennung von der Matrix und damit eine Erhöhung der Empfindlichkeit. Die Ergebnisse der russ. Autoren ergänzen diese Vorstellung vom Wirkungsmechanismus des Trägers. Es wurde mit Hilfe radioaktiver Nuklide festgestellt, daß das Trägermaterial weniger die Kinetik des Verdampfungsprozesses beeinflußt. Vielmehr bewirkt der Träger eine charakteristische Verteilung der Atome im mittleren Teil der Plasmazone. Dadurch wird eine starke Konzentrierung der Verunreinigungen im analytischen Spalt der Quelle erreicht. Bei Verwendung von Ga_2O_3 ist z.B. eine symmetrische Zwiebelform zu beobachten.

Als weiteres Anwendungsbeispiel für radioaktive Nuklide in der Spektralanalyse sei die Arbeit von Nakajima u. Kawaguchi¹⁶³ genannt. Die Verf. markierten zur Untersuchung der Verdampfungsrate bei der "copper-spark method" die plane Träger-Elektrode mit $\text{Eu}^{152} + \text{Eu}^{154}$ Tracer und registrierten vor und nach der Funkenanregung autoradiographisch die Isotopenverteilung.

4.51

Versuchsbedingungen

4.511

Probenbereitung der markierten Preßelektroden

Verwendete Substanzen: RW-A Spektralgraphitpulver (Fa. Ringsdorff)
 Fe^{59} als FeCl_3 ; spez. Akt. ~ 30 Curie/g
 (Oak Ridge National Laboratory)

Das Fe^{59} -Nuklid zerfällt mit einer Halbwertszeit von 45 d unter Emission von β -Strahlung und energiereichen γ -Quanten [1,1 MeV (57 %) und 1,29 MeV (43 %)].

Mischungen: Fe^{59} -markierte Gemische:

2 g RW-A Graphit [bzw. B_4C -haltige Graphitmischung (2 w/o bzw. 5 w/o B)] + 0,2 ml Fe^{59} -haltige Lösung; 12 Std. bei 110°C getrocknet; 30 - 40 min von Hand im Achatmörser gemischt. Durch diese relativ lange Mischzeit wird ein homogenes Gemisch mit einer Streubreite im Mittel von etwa 2 % erzielt. Der Gesamteisengehalt der Preßgemische lag je nach der spez. Aktivität der verwendeten Fe^{59} -haltigen Lösung zwischen 4 und 5 ppm Eisen.

Elektroden: Fe^{59} -markierte Elektroden: 250 mg Vierkantstabpreßlinge (2x2,8 x 20 mm); Gegenelektroden: Graphitstifte (RW-0)

mit variabler Form (Fa. Ringsdorff).

Preßdruck: 100 kp/cm²

4.512 Registrierung der Fe⁵⁹-Verteilung

Die Preßlinge wurden nach dem Abbrand in Quer- bzw. Längsschnitte zerlegt, das Gewicht der Schnittfraktionen mit einer Mikrowaage bestimmt und anschliessend in verschließbare Polystyrolröhrchen gefüllt (jeweils etwa 1 mg). Die Registrierung der Fe⁵⁹-Verteilung erfolgte durch Messen seiner γ -Strahlung mit Hilfe eines NaJ (Tl)-Szintillationsdetektors (Lochkristall 2 1/2 x 1 1/2 Zoll). Zur Aufnahme autoradiographischer Abbildungen wurden die Elektroden vor und nach dem Abbrand in mit Schlitzern versehene Bleiplatten zur Belichtung direkt auf den Röntgenfilm Per-X (Perutz) aufgebracht.

4.52 Die Fe⁵⁹-Verteilung in den Graphitpreßlingen und auf den Gegenelektroden nach dem Abbrand

4.521 Der Einfluß der Kathodenform

Wie die Ergebnisse der Temperaturmessungen zeigten (Kap. 4.4), ändert sich die Temperatur im vorderen Teil der Anodenpreßlinge (Nähe Brennfläche) beträchtlich mit der Form der Gegenelektroden. Wegen der niedrigeren Schmelz- und Siedepunkte von metallischem Eisen (MP 1535°C, BP 3000°C) und Fe₃C (MP 1837°C) gegenüber den entsprechenden Daten von B₄C (MP 2350°C, BP >3500°C)¹²⁸⁾ ist im vorderen, heißen Teil der Anodenpreßlinge zwar B₄C aber kein Eisen (bei ppm-Gehalten) nachweisbar. Die Tiefe der Fe-freien Zone hängt naturgemäß von der Temperatur der Anoden und damit von der Form der Gegenelektroden ab. Die nachfolgenden Untersuchungen beschäftigen sich deshalb mit dem Einfluß der Gegenelektrodenform auf das Abbrandverhalten von Eisen aus Graphitmatrix.

Aus einer Arbeit von Rüßmann¹⁶⁴⁾ wird deutlich, daß ein Einfluß der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit des Spektralkohlenmaterials auf die Temperatur des Bogenplasmas und damit auf die spektroskopischen Ergebnisse vorhanden ist. So tritt bei Verwendung von graphitischen Kohlen die Erscheinung des Kletterns der Gleichstrombögen bei Anregung von Elementen mit niedriger Ionisationsspannung auf, während dieser Effekt bei nichtgraphitischen Kohlen nicht beobachtet wird. Das lästige Klettern läßt sich auch bei Graphitelektroden vermeiden, wenn man nach Harvey¹⁶⁵⁾ die planen Gegenelektroden hinterdreht. Durch Veränderung der Kathodenform werden eine Verminderung des Wärmeabflusses und damit eine künstliche Erhöhung der Elektroden- und Bogentemperaturen erreicht, wodurch das Klettern unterbunden wird. Die Bedeutung der verwendeten Art und Form der Elektroden auf die Ergebnisse bei der quantitativen Spektralanalyse wird ebenfalls aus einer Arbeit von Svejda¹⁶⁶⁾ deutlich. Der Verf. berichtet an Hand von über 70 Literaturzitaten über Erfahrungen mit

den gebräuchlichsten Elektrodenformen.

In Abb. 33 a - c ist die Fe^{59} -Verteilung bei Verwendung von zwei unterschiedlichen Gegenelektrodenformen aufgetragen. Während die Kurve a die Verteilung bei den normalerweise verwendeten 60° -spitzen Kathoden zeigt, sind in Kurve b die Daten aufgezeichnet, die beim Abbrand mit plangeschliffenen Gegenelektroden erhalten wurden. Wie man aus den Aktivitätsmessungen ersieht, ist, wie zu erwarten, auf Grund der höheren Anodentemperatur bei planer Kathode die Fe-Verdampfung aus der Anode weitreichender als bei Verwendung spitzer Graphitstifte.

Bemerkenswert ist das in Abb. 33 c dargestellte Ergebnis, das die Fe^{59} -Verteilung des vor dem Abbrand inaktiven, plangeschliffenen Kathoden-Graphitstiftes (RW-0) zeigt. Wie die Versuchsdaten beweisen, gelangen durch den primären Verdampfungsvorgang Fe-Isotope aus der Anode auf die Kathode, in die sie zum Teil durch Diffusion bzw. fraktioniertes Verdampfen bis zu einigen Hundert μ eindringen können. Ein bedeutender Anteil wird jedoch kathodisch verdampft und kehrt dadurch wieder auf die Anode zurück. So ist auch der in Kurve b) beobachtete plötzliche Aktivitätsanstieg in Nähe der Anodenbrennfläche zu erklären. Es handelt sich hier also nicht um Eisen aus dem Innern der Elektrode, sondern um zurückverdampftes Material von der Kathode.

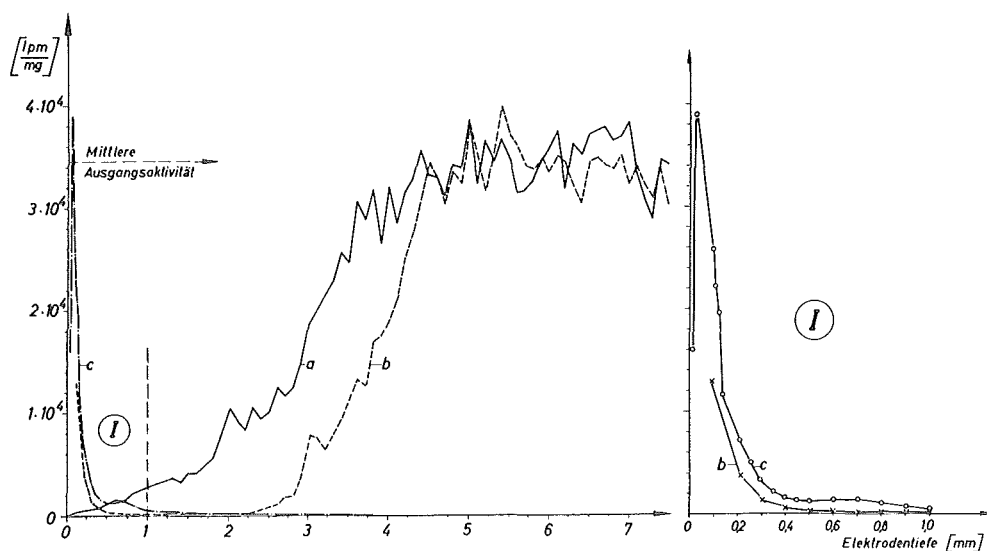


Abb. 33a - c. Einfluß der Kathodenform auf die Fe^{59} -Verteilung in Graphitelektroden nach dem Abbrand
(Schnitte parallel zur Brennfläche)

Anregung: 60 s im 10 A-Gleichstrombogen in Argon (1 l/min)

- a) Anode: Fe^{59} -dotierter Preßling; Kathode: inaktiver RW0-Stab, unter 60° angespitzt; b) Anode: Fe^{59} -dotierter Preßling; Kathode: inaktiver RW0-Stab, plan; c) plane Kathode nach Anregung

Dieses Anregungswechselspiel der Mehrfachverdampfung ließ sich jeweils mit der gleichen Substanz mehrere Male verfolgen. Dazu wurde bei anodischer Schaltung des Fe^{59} -dotierten Graphitpreßlings 20 s im 10 A-Gleichstrombogen in Argon unter Verwendung einer inaktiven, plangeschliffenen Graphitgegenelektrode angeregt. Die dabei kontaminierte Gegenelektrode wurde wiederum 20 s in Argon kathodisch gegen eine inaktive Anode (ebenfalls plangeschliffener Graphitstift) abgebrannt. Das Ergebnis ist aus den autoradiographischen Elektrodenaufnahmen in Abb. 34 ersichtlich. Beim Arbeiten mit angespitzten (60°) Gegenelektroden war dieser Effekt trotz größerer Materialverluste beim Anregungsvorgang gleichfalls zu beobachten.

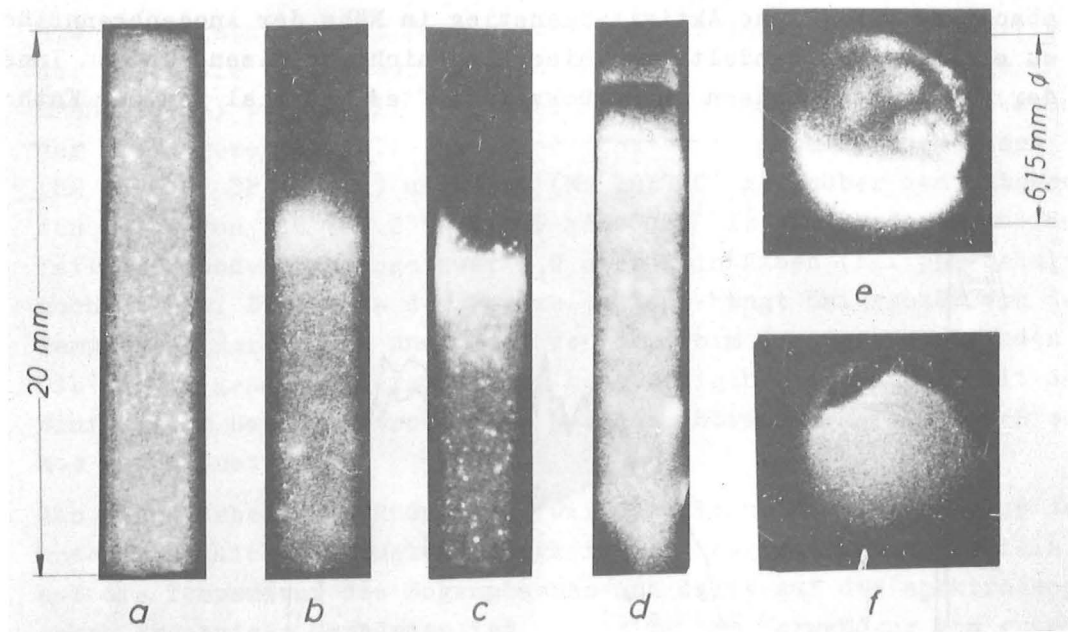


Abb. 34. Autoradiographische Aufnahmen von Fe^{59} -markierten Graphitelektroden

Anregung im 10 A-Gleichstrombogen in Ar (0,5 l/min)

- a) RWA-Preßling vor Abbrand; b) RWA-Preßling nach Abbrand, 20 s, anodisch geschaltet; c) RWA-Preßling nach Abbrand, 60 s, anodisch geschaltet; d) RWA-Preßling mit 5 W/o B (B_4C) nach Abbrand, 20 s, anodisch geschaltet; e) RWO-plan nach Abbrand von Elektrode b), 20 s, kathodisch geschaltet; f) RWO-plan nach Abbrand von Elektrode e), 20 s, anodisch geschaltet.

Der nächste Schritt war, daß eine Anzahl Fe^{59} -markierter Graphitpreßlinge anodisch gegen eine Reihe weiterer inaktiver Graphitelektroden mit unterschiedlicher Form abgebrannt wurden. Zur Bestimmung der Verdampfungsrate wurde die Fe^{59} -Aktivität der Anodenpreßlinge vor und nach der Bogenanregung gemessen. Durch Ausmessen der während der Anregung kontaminierten Gegenelektroden konnte weiterhin der Aktivitätsanteil registriert werden, der während des Abbrandes auf die Kathoden gelangt war. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 12 enthalten. Es handelt sich dabei um Mittelwerte aus mehreren Einzelversuchen. Die Gesamtaktivität der Preßlinge lag dabei zwischen $2,0 \cdot 10^6$ bis $4,5 \cdot 10^6$ Ipm.

Tabelle 12

Der Einfluß der Kathodenform auf das Verdampfungsverhalten

(Anregung: 10 A-Gleichstromdauerbogen;

Abbrandzeit: 20 s; Entladungsgas: 0,5 l Argon/min)

Gegenelektrodenform	Aus den Anodenpreßlingen verdampfte Fe^{59} -Menge $\bar{x} \pm \sigma_m [\%]$	Zahl der Einzelbestimmungen N	(Standardabweichung der Einzelmessung) σ	Von der verdampften Fe^{59} -Menge auf der Gegenelektrode niedergeschlagen $\bar{x} [\%]$
A (kurze, abgerundete Spitze)	$13,30 \pm 1,86$	4	$\pm 3,72$	43,23
B (spitz 60°)	$15,07 \pm 1,40$	5	$\pm 3,12$	44,65
C (spitz 30°)	$13,92 \pm 1,69$	4	$\pm 3,38$	48,92
D (plan, hinterdreht)	$17,51 \pm 1,08$	5	$\pm 2,41$	49,20
E (plan)	$17,41 \pm 0,71$	5	$\pm 1,58$	59,03
F (lange, abgerundete Spitze)	$11,85 \pm 2,25$	4	$\pm 4,5$	37,74
G (RWA-Preßlinge)	$10,10 \pm 0,92$	2	$\pm 1,3$	18,57

Wie bereits betont, ist erwartungsgemäß der Abbrand bei planen Gegenelektrodenformen am höchsten. Betrachtet man die Verdampfungsrate, so fällt weiterhin auf, daß bei Verwendung der 60° spitzen Gegenelektroden im Mittel die verdampfte Fe^{59} -Menge etwas höher liegt, als beim Arbeiten mit unter 30° angespitzten Kathoden. Auf Grund der gemessenen Anoden-Oberflächentemperaturen (Abb. 31) sollte jedoch das Ergebnis eher umgekehrt sein. Man kann annehmen, daß bei der stark angespitzten Kathode (60°) durch die günstigere Fokussierung des Brennfleckes eine höhere Verdampfungsrate erzielt wird.

Erstaunlich hoch sind die Aktivitätswerte der Gegenelektroden. So wurden beispielsweise auf den planen Graphitkathoden bis zu etwa 60 % des verdampften Fe^{59} abgeschieden. Beim Arbeiten mit planen, hinterdrehten Gegenelektroden ist trotz gleicher Oberfläche der gemessene Aktivitätsanteil im Mittel (49,20 %) um etwa 10 % niedriger als bei der planen Ausführung (59,03 %). Das ist darauf zurückzuführen, daß von der hinterdrehten Kathode infolge der höheren Temperatur ihrer Brennfläche bereits ein großer Teil auf die Anode bzw. in die Umgebung der positiven Elektrode zurückverdampft wird. Untersuchungen über die Verteilung des verdampften Materials in der Umgebung der Elektroden werden z.Zt. durchgeführt. Wie die übrigen Ergebnisse zeigen, ist der auf den Gegenelektroden abgeschiedene Aktivitätsanteil primär im wesentlichen eine Funktionsgröße der Kathodenoberfläche, erst sekundär spielt auch die Form der Kathode eine Rolle.

Nach dem Abbrand einer Reihe aktiver Preßlinge bei Verwendung von Kathoden mit unterschiedlicher Form wurden die Anoden in Schnitte zerlegt und die Aktivität der einzelnen Fraktionen gemessen. Die Ergebnisse der Aktivitätsverteilung sind in Abb. 35 aufgezeichnet.

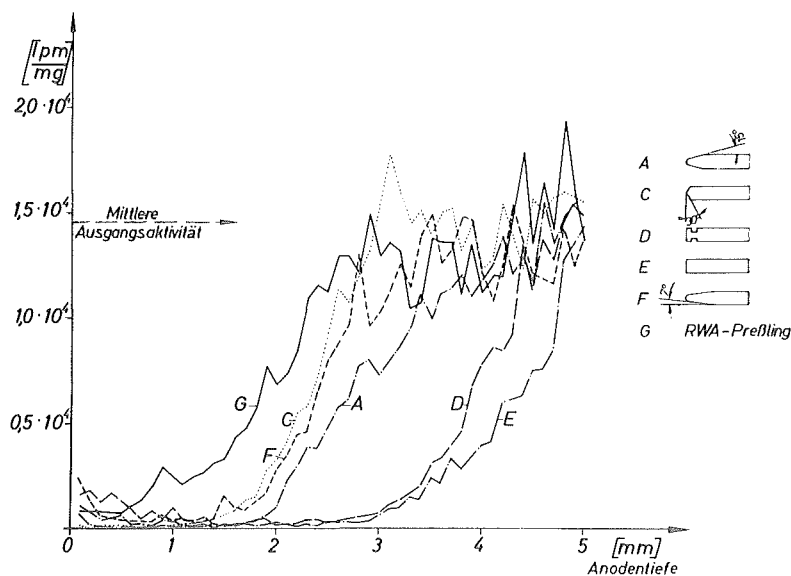


Abb. 35. Einfluß der Kathodenform auf die Fe^{59} -Verteilung in Graphitanoden nach dem Abbrand

(Schnitte parallel zur Brennfläche)

Anregung: 20 s im 10 A-Gleichstrombogen in Argon (1/2 l/min)

Aus den als Funktion der Anodentiefe gemessenen Impulsraten läßt sich noch einmal der Einfluß der Kathodenform auf den Fe^{59} -Abbau aus den Anodenpreßlingen ablesen. Die Ergebnisse der meisten Elektrodenpaare bestätigen die in Tabelle 12 genannten Mittelwerte. Deutlich außerhalb

der ermittelten Streubreite liegen die Daten des Anodenpreßlings, der gegen eine plane Kathode abgebrannt wurde. Hier wird die mittlere Fe^{59} -Ausgangskonzentration erst in einer Preßlingstiefe von etwa 5 mm erreicht. Dies ist vermutlich dadurch zu erklären, daß während der Bogenanregung Konzentrationsänderungen innerhalb der Preßelektroden durch Diffusion bzw. fraktioniertes Verdampfen auftreten. Die folgende Beobachtung bestätigt diese Vermutung: Wenn ein anodisch geschalteter Preßling nach dem ersten Abbrand (20 s) um 180° gewendet und die nicht abgebrannte Seite gegen eine inaktive Gegenelektrode unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen angeregt wurde, ergab sich, daß die verdampfte Fe^{59} -Menge beim zweiten Abbrennen stets um einige Prozent über den entsprechenden Daten nach dem ersten Abbrand lag und zwar unabhängig von der verwendeten Kathodenform. Wie man daraus ersieht, findet während des ersten Anregungsvorganges eine gewisse Fe^{59} -Anreicherung in der dem Brennfleck abgekehrten Seite des Anodenpreßlings statt. Die Höhe der Anreicherung wird dabei wegen der unterschiedlichen Anodentemperaturen im wesentlichen von der Form der Gegenelektroden bestimmt.

4.522 Der Einfluß der Abbrandzeit

Der Einfluß der Brenndauer auf die Fe^{59} -Verdampfung wird aus den nachfolgenden Untersuchungsergebnissen deutlich. Als Gegenelektroden wurden hierbei nur 60° - spitze Graphitstifte verwendet. Aus den Impulsraten in Abhängigkeit von der Anodentiefe in Abb. 36 a - c wird der fortschreitende Fe-Abbau im Anodenpreßling mit zunehmender Abbrandzeit sichtbar. Gleichzeitig findet man aus den Aktivitätsspitzen in Kurve c wiederum die oben diskutierten Konzentrationsverschiebungen in den Preßlingen bestätigt. Außerdem macht sich in Kurve c der Effekt der Rückverdampfung von der Kathode bemerkbar (Aktivitätsanstieg in Nähe der Brennfläche).

Die Kurven in Abb. 37 a - c zeigen gleichfalls Ergebnisse, die beim Abbrand Fe^{59} -markierter Graphitpreßlinge als Funktion der Bogenbrenndauer erhalten wurden. Zur Bestimmung der aus den Anoden verdampften Fe^{59} -Mengen wurde die Aktivität der Preßlinge vor und nach dem Abbrand gemessen. Die entsprechenden Verdampfungsraten in Prozent sind in Kurve a enthalten. Wie man feststellt, wird unter den vorliegenden Bedingungen der bedeutendste Anteil während der ersten 10 s aus den Anodenpreßlingen verdampft. In der Periode zwischen 10 und 20 s ist dagegen die verdampfte Fe-Menge etwa gleich. Bei 30 s Brennzeit nimmt die Verdampfungsrate wiederum zu. Zwischen 30 und 60 s Brennzeit steigt die Kurve nur noch geringfügig an. In Kurve b ist jeweils der von der verdampften Fe-Menge auf der Kathode niedergeschlagene Anteil in Prozent aufgetragen. Die Aktivität der Gegenelektrode steigt zuerst mit zunehmender Brenndauer an, durchläuft bei 20 s ein Maximum und fällt anschließend langsam aber stetig ab. Das bedeutet, daß bei längeren Abbrandzeiten das auf den Gegenelektroden niederge-

schlagene Material nun seinerseits kathodisch verdampft und auch erneut spektral angeregt wird, wie der Verlauf der Kurve c verdeutlicht, in der die ΔY -Werte ($Y_{\text{L Fe II } 2404,9 \text{ \AA}} - Y_{\text{U}}$) als Funktion der Brennzeit enthalten sind. Die spektrographische Registrierung der Fe-Linienintensität erfolgte während der Bogenanregung der obigen Fe^{59} -haltigen Graphitanoden. Die $\Delta Y = f(t)$ -Werte zeigen bis zu einer Brennzeit von 20 s einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Aktivitätsdaten in Kurve a. Bei längeren Abbrandzeiten (30 bzw. 60 s) steigen dann die Linienintensitätswerte stärker an als die Verdampfungsraten (Kurve a). Der spektrale Intensitätszuwachs resultiert aus dem von der Kathode rückverdampften Eisen.

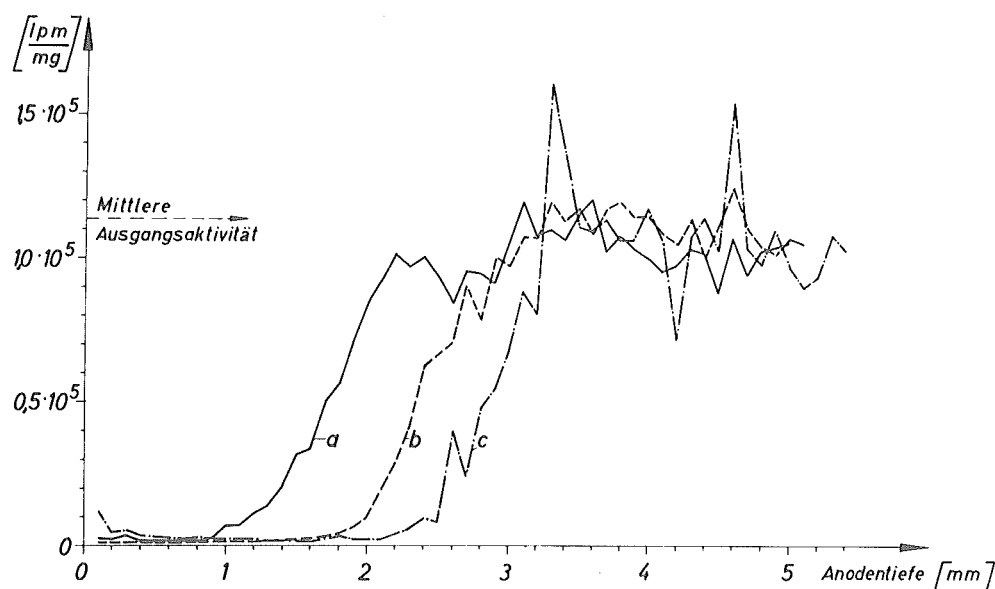


Abb. 36 a - c. Einfluß der Brennzeit auf die Fe^{59} -Verteilung in Graphitanoden
(Schnitte parallel zur Brennfläche)
Anregung: 10 A - Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min)
Brennzeit: variabel (a = 20 s; b = 60 s; c = 120 s)

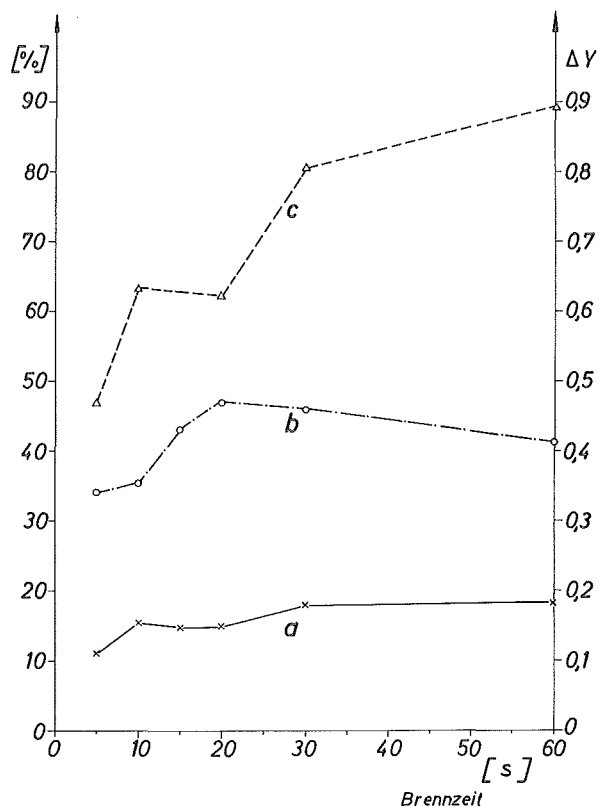


Abb. 37 a - c. Die Verdampfung von markiertem Eisen aus Graphitanoden als Funktion der Brennzeit

Anregung: 10 A-Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min) Kathode: inaktiver RWO - Stab, 60° angespitzt

- a) Abnahme der Ausgangsaktivität in den Anodenpreßlingen durch Verdampfung von markiertem Eisen [%]
- b) Von der verdampften Fe⁵⁹-Menge auf der Gegenelektrode niedergeschlagener Anteil [%]
- c) $\Delta Y = Y_{\text{L Fe II } 2404,88 \text{ \AA}} - Y_{\text{U}}$
Spektrographisch gemessene Linienintensität des verdampften Eisens.

4.523 Kathodische Schaltung der markierten Preßlinge und Einfluß der Strömungsrichtung des Arbeitsgases

Beim Arbeiten im Gleichstrombogen wird normalerweise die Substanz enthaltende Elektrode zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit anodisch geschaltet. Bildeten im Verlauf der bisher diskutierten Versuche die Fe⁵⁹-markierten Preßlinge die Anode, so sind in Abb. 38 a, b die Ergebnisse aufgetragen, die sich bei kathodischer Schaltung der Preßelektroden ergaben. Man sieht deutlich, daß hier erwartungsgemäß die Materialverdampfung vor allem wegen der im Vergleich zur Anode niedrigen Temperaturen wesentlich geringer ist.

Aus den Ergebnissen der Aktivitätsmessungen läßt sich auch der Einfluß der Strömungsrichtung des Arbeitsgases auf das Verdampfungsverhalten ablesen. Bei der verwendeten Quarzküvette strömt das Gas durch einen am Boden seitlich, senkrecht zur Elektrodenachse eingeschmolzenen Stutzen in das Entladungsgefäß ein und verläßt die Küvette durch Schlitze im Deckel. Benutzt man den Preßling als untere Elektrode, fördert der aufsteigende Gasstrom den Verdampfungsvorgang, wie die unterschiedlichen Ergebnisse in Abb. 38 a, b beweisen.

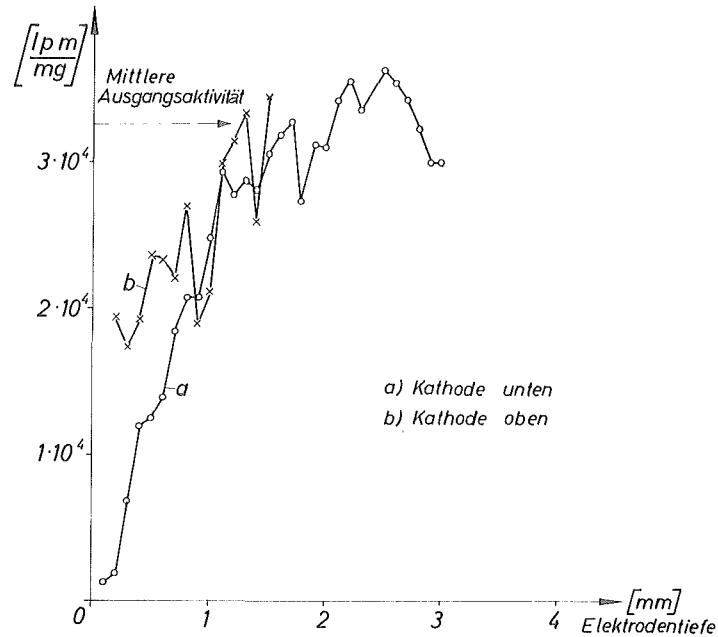


Abb. 38 a - b. Einfluß der Strömungsrichtung des Arbeitsgases auf die Fe^{59} -Verteilung in kathodisch geschalteten Graphitpreßlingen
Anregung: 60 s im 10 A - Gleichstrombogen in Argon (1 l/min)
Kathode: Fe^{59} -dotierter Preßling; Anode: inaktiver RWO-Stab, unter 60° angespitzt

4.6 Die Untersuchung des Verdampfungsverhaltens von Eisen aus borhaltigen Graphitpreßlingen mit Hilfe von Fe^{59}

In Ermangelung eines geeigneten Borisotops wurde das thermische Verhalten von B_4C und B_2O_3 in Graphitpreßlingen bei Lichtbogen-erhitzung indirekt mit Fe^{59} untersucht.

4.61 Die Fe^{59} -Verteilung in den borhaltigen Graphitpreßlingen und auf den Gegenelektroden nach dem Abbrand

4.611 Der Einfluß der Abbrandzeit

Aus Abb. 36 a - c hatte sich der Einfluß der Brenndauer auf die Fe^{59} -

Verteilung in borfreien Anodenpreßlingen ergeben. Zum Vergleich sind in Abb. 39 a - c und Abb. 40 a - c die Fe^{59} -Aktivitätswerte von B_4C -haltigen Graphitanoden (mit 2 W/o bzw. 5 W/o B) aufgetragen. Ist bei den nur Fe^{59} -markierten Preßlingen im oberen Teil der Elektroden das Eisen fast vollständig verdampft, so tritt bei einem Borgehalt von 2 W/o B (Abb. 39 a - c) zwischen 500 und 1000 μ Anodentiefe (gesehen von der Brennfläche) ein Intensitätsmaximum auf. Solche Maxima waren nur in Graphitelektroden zu beobachten, die borhaltige Substanzen enthielten. Wir vermuteten deshalb die Bildung einer Fe-B-bzw. Fe-B-C-Verbindung. Diese Annahme konnte jedoch durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen nicht bestätigt werden. Im Kapitel 4.7 wird gezeigt, daß während des Abbrandes in unmittelbarer Nähe der Anodenbrennfläche eine Anreicherung von B_4C stattfindet. Vermutlich entsteht für das Eisen dadurch eine gewisse kurzzeitige Verdampfungsbarriere, so daß sich das Fe^{59} anreichern kann. Die bisherigen Untersuchungsergebnisse lassen jedoch eine Klärung dieses Mechanismus noch nicht zu.

Bei den B_4C -Graphitgemischen wirkt sich auch die Änderung der Brennzeit eindeutig auf die Fe-Verteilung aus, wie die Abb. 39 a - c beweisen. Während nach 20 s Brenndauer bei diesen B_4C -Gemischen das Aktivitätsmaximum bei etwa 1 mm Elektrodentiefe noch nicht vollständig ausgebildet ist, wird nach 60 s eine ausgeprägte Fe^{59} -Intensitätsanhäufung beobachtet, die bei weiterem Erhitzen (hier 120 s) langsam durch Verdampfen des Eisens abgebaut wird.

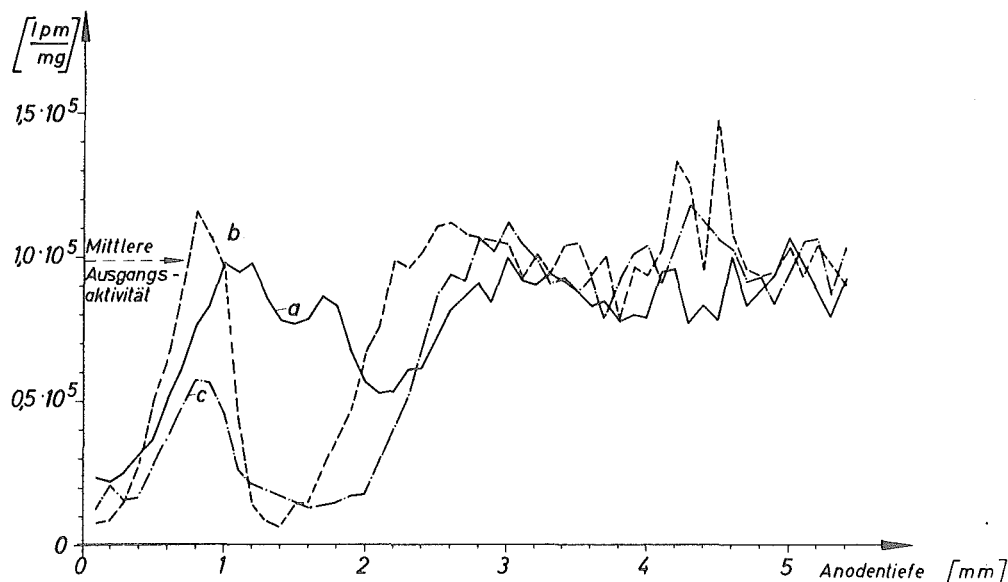


Abb. 39 a - c. Einfluß der Brennzeit auf die Fe^{59} -Verteilung in B_4C -haltigen Graphitanoden (2 W/o Bor)
(Schnitte parallel zur Brennfläche)

Anregung: 10 A - Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min)

Brennzeit: variabel (a = 20 s; b = 60 s; c = 120 s)

Wie Versuche mit B_4C ($5^w/o$ B) ergaben (Abb. 40 a-c), sind sowohl Ausbildung als auch Abbau der Fe^{59} -Maxima nicht nur eine Funktion der Brennzeit, sondern auch der Borkonzentration im Preßling. Hier ist das Intensitätsmaximum bereits nach 20 s Brenndauer deutlich sichtbar und nach 120 s verschwunden. Bei diesen Versuchen ($5^w/o$ B als B_4C) fällt zudem eine Verschiebung der Fe^{59} -Anhäufung um einige Hundert μ in Richtung Brennfläche auf. Das dürfte auch die Ursache für das schnellere Verdampfen des Eisens sein, weil in diesen Elektroden-schichten wegen des exponentiellen Temperaturabfalles höhere Anodentemperaturen herrschen. Eine weitere Bestätigung dafür, daß das zeitliche Verdampfungsverhalten eine Funktion von Brenndauer und B_4C -Konzentration ist, beweist die in Abb. 41 dargestellte Fe^{59} -Gesamtaktivität der Gegenelektroden (bezogen auf gleiche Ausgangskonzentration der Gemische).

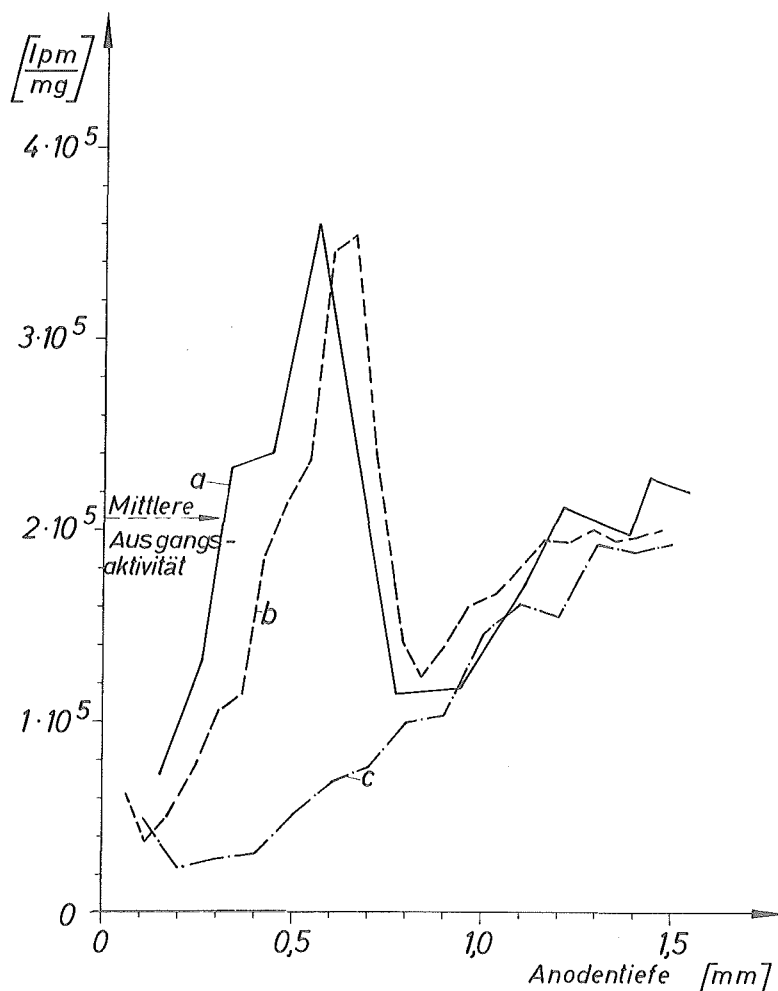


Abb. 40 a-c. Einfluß der Brennzeit auf die Fe^{59} -Verteilung in B_4C -haltigen Graphitanoden ($5^w/o$ Bor)
(Schnitte parallel zur Brennfläche)
Anregung: 10 A-Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min)
Brennzeit: variabel (a = 20 s; b = 60 s; c = 120 s)

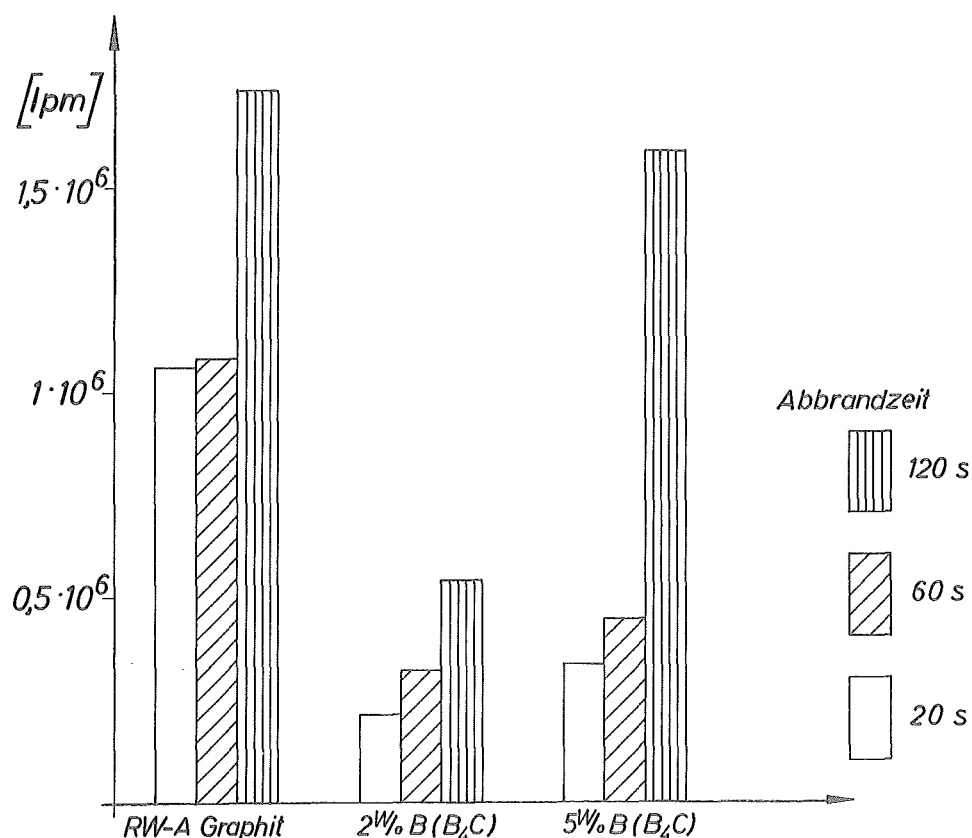


Abb. 41. Die Fe⁵⁹-Aktivität von Kathoden als Funktion von Anodenzusammensetzung und Abbrandzeit

Anregung: 10 A-Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min)

Anoden : Fe⁵⁹ markierte Graphitpreßlinge

Kathoden: inaktive, spitze (60°) Graphitstifte

In Abb. 34 sind die autoradiographischen Aufnahmen verschiedener Anodenpreßlinge vor und nach dem Abbrand zusammengestellt. Deutlich ist bei der B₄C-dotierten Elektrode der Fe⁵⁹-Peak zu sehen. Außerdem fällt bei Betrachtung der Intensitätsverteilung (Helligkeit) auf, daß die Oberflächen-Aktivität mit zunehmender Entfernung von der Brennfläche nicht nur bis zur mittleren Aktivität des Preßlings ansteigt, sondern nach dem Durchlaufen eines zweiten Maximums diesen Mittelwert erreicht, das bei den Verteilungsmessungen nicht beobachtet wurde. Noch klarer zeigt sich dieser Effekt beim Graphitpreßling, der nur mit Fe⁵⁹ markiert war. Die autoradiographischen Bilder beweisen also, daß zur genaueren Beurteilung der Konzentrationsverschiebung beim Abbrand neben den bisherigen Untersuchungen auch das Konzentrationsgefälle über dem Querschnitt zu beachten ist.

In der Abb. 42 a, b sind die Aktivitätswerte zweier Preßlinge aufgeführt, von denen nach dem Abbrand (20 s) jeweils ein 7 mm langes Stück (von der Brennfläche ausgehend) abgeteilt, in Längsschnitte

zerlegt und gemessen wurde. Wie man sieht, fällt die Fe^{59} -Aktivität (von der Preßlingsmitte ausgehend) bei $250\ \mu$ Entfernung von der Elektrodenwand steil ab, um nach dem Durchlaufen eines Minimums bei $80 - 100\ \mu$ erneut stark anzusteigen. Dieser horizontale Konzentrationsgradient ist darauf zurückzuführen, daß das aus dem Innern der Anode verdampfte Eisen an den im Argonstrom gekühlten Elektrodenwänden kondensiert.

Der ähnliche Verlauf beider Verteilungskurven scheint darauf hinzuweisen, daß das Borcarbid unter den verwendeten Arbeitsbedingungen die horizontale Fe^{59} -Verteilung nicht meßbar beeinflusst. Wie jedoch die Ergebnisse des nächsten Abschnittes zeigen, ist bei Preßlingen, bei denen der Einfluß der Elektrodenkühlung durch das strömende Arbeitsgas ausgeschaltet wurde, auch bei der Aktivitätsmessung über den Querschnitt in Nähe der Elektrodenwände eine Beeinflussung der Fe^{59} -Verteilung durch Borverbindungen zu beobachten. Vermutlich findet also im vorliegenden Fall eine Überlappung mehrerer Vorgänge in den Elektroden statt.

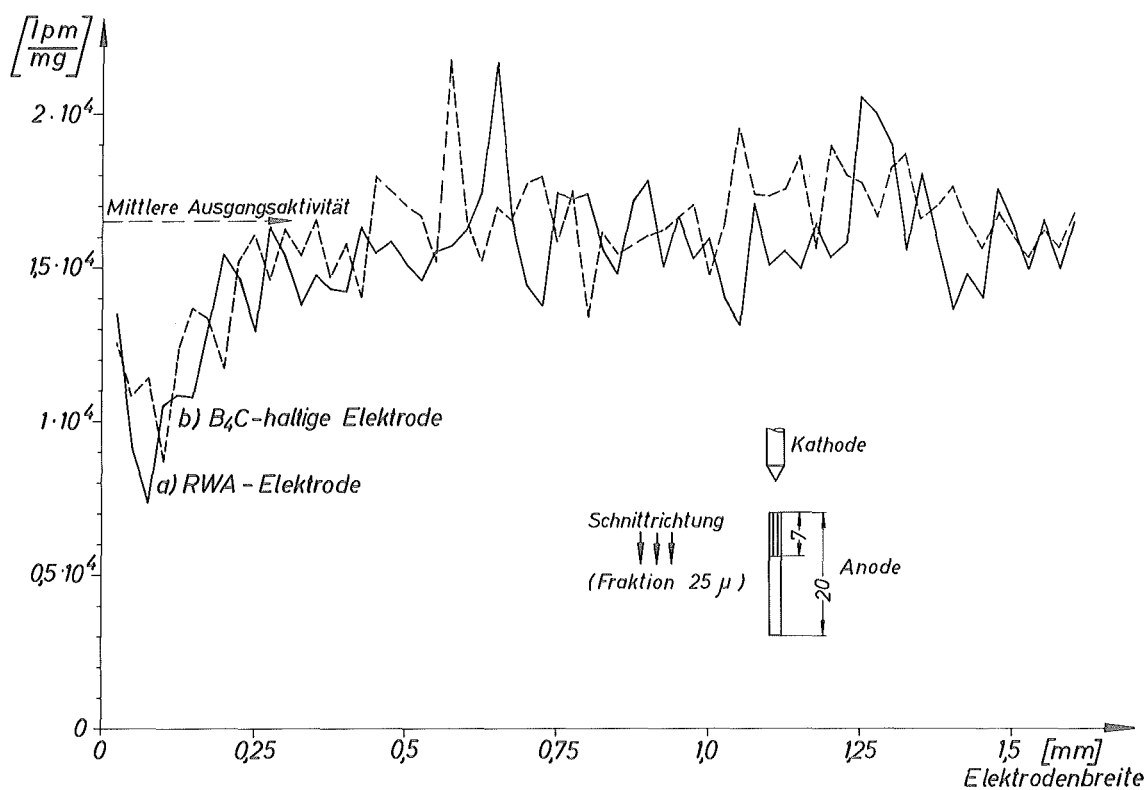


Abb. 42 a,b. Die Fe^{59} -Verteilung in einem RWA- und einem B_4C ($5^{\text{W/oB}}$)-Graphitpreßling

Anregung: 20 s im 10 A-Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min)

4.612 Die Fe^{59} -Verteilung in Preßlingen, die beim Abbrand von einer Graphithülle umgeben waren

Zur Untersuchung 1.) des Kühlgaseinflusses auf die Fe^{59} -Verteilung und 2.) der Konzentrationsverschiebung des Eisens durch die Reaktion von B_2O_3 mit Kohle wurden die Preßlinge vor dem Abbrand in eine Graphithülle (Wandstärke etwa 1 mm) eingelassen. Nach dem Abbrennen entfernten wir diese Umhüllung und zerlegten die Anodenpreßlinge in Schnitte parallel und senkrecht zur Brennfläche.

Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in den Abb. 43 a, b zusammengefaßt. Während es sich bei a) um die Daten der Fe^{59} -Verteilung in senkrechter Richtung (parallel zur Elektrodenachse) handelt, so ist in b) die Aktivitätsverteilung über den Elektrodenquerschnitt aufgetragen.

Beim Vergleich der Verteilungskurven fällt der von der Schnitt-richtung unabhängige Einfluß der Reaktion von B_2O_3 mit Kohle ($2 \text{B}_2\text{O}_3 + 7 \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C} + 6 \text{CO}$) auf die Fe-Konzentrationsverschiebung auf. Durch die Entbindung von CO wird das Preßgemisch aufgelockert und von Rissen durchsetzt, in die das Fe^{59} vom Reaktionsgas hineingetragen wird bzw. in die es durch Verdampfen oder Diffusion gelangt. Diese beschriebenen extremen Schwankungen sind deshalb bei den Fe^{59} -dotierten B_4C -haltigen Gemischen und bei den Graphitpreßlingen nicht zu beobachten. Deutlich sieht man hier auch den Einfluß der Borverbindungen auf das thermische Verhalten von Eisen. Bei den Graphitpreßlingen fällt in Nähe der Brennfläche bzw. an den Elektrodenwänden die Konzentration steil ab, während bei den B_4C und B_2O_3 -haltigen Anoden nach dem Durchlaufen eines Minimums die Aktivität in unmittelbarer Nähe (etwa 100μ) der Elektrodenoberflächen abrupt ansteigt.

4.613 Der Einfluß der Kathodenform

Aus den bisherigen Ergebnissen wird deutlich, daß bei Graphitanoden mit Borgehalten von 2 w/o und 5 w/o B eine schnelle und vollständige Fe^{59} -Verdampfung durch das Bor verhindert wird. Dieser Rückhalteeffekt wird für das Eisen unabhängig von der verwendeten Gegenelektrodenform beobachtet, wie die Ergebnisse einer Abbrandserie mit Fe^{59} -dotierten B_4C (5 w/o B)-haltigen Graphitanoden in Tabelle 13 beweisen. Zum Vergleich sind hier die beim Abbrand von borfreien und B_4C -haltigen Anodenpreßlingen erhaltenen Werte 1.) der Verdampfungsrate von Fe^{59} (in %), 2.) der davon auf der Kathode niedergeschlagene Aktivitätsanteil aufgetragen. Wie man sieht, liegt die verdampfte Menge bei den B_4C -haltigen Preßlingen mit nur 4 bis 5 % um etwa den Faktor 3 unter den vergleichbaren Daten bei den borfreien Elektroden. Die unterschiedliche Kathodenform wirkt sich hierbei auf die Verdampfungsrate nicht so klar aus wie bei den borfreien Anoden. Von besonderem Interesse ist der jeweilige prozentuale Anteil, der von der verdampften Fe-Menge auf

der Kathode gemessen wurde. Betragen die Werte bei den borfreien Elektrodenpaaren je nach Kathodenform etwa zwischen 40 bis 60 %, so konnten beim Arbeiten mit B_4C - (5 w/o B) Graphitanoden nur noch zwischen 10 - 20 % des verdampften Materials auf den Gegenelektroden registriert werden. Vermutlich beeinflusst der anodisch (aus brennflächennahen Schichten) verdampfte und auf der Gegenelektrode abgeschiedene Boranteil wegen seiner im Vergleich zum Fe-Gehalt hohen Konzentration die Aufnahmekapazität der Kathode für Eisen. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß wegen der dichten Borbelegung der Kathoden das auf die Gegenelektrode gelangende Eisen spontan zurückverdampft.

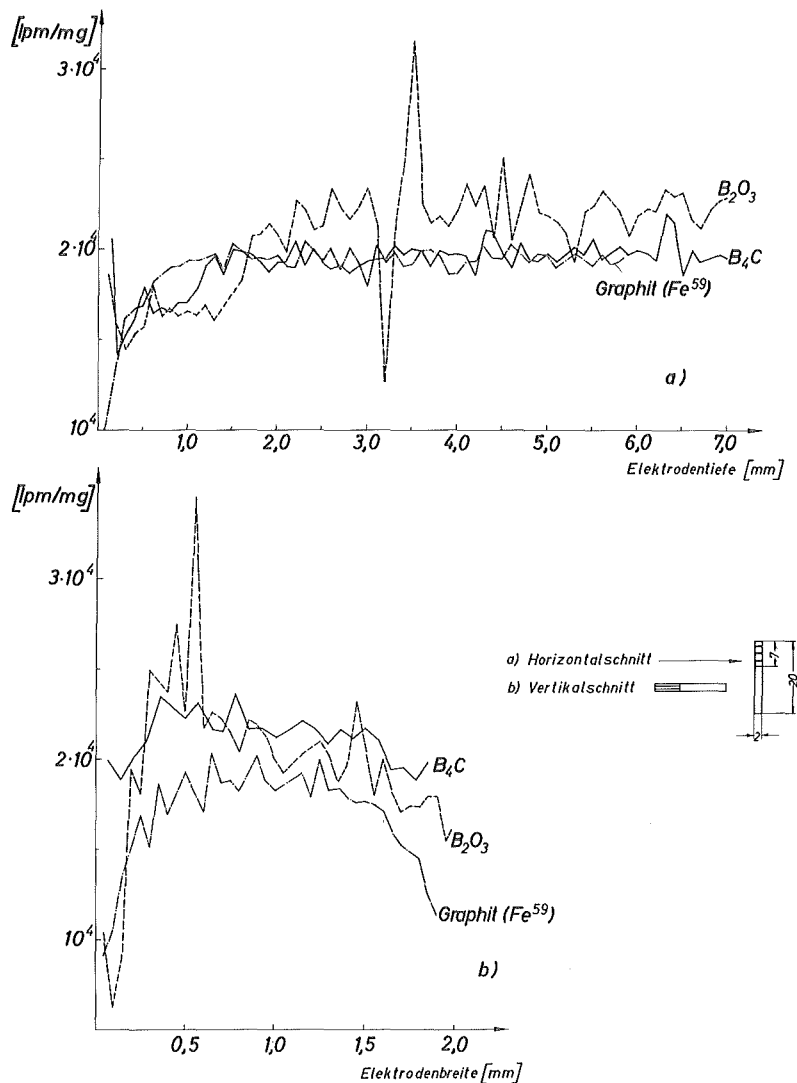


Abb. 43 a,b. Die Fe^{59} -Verteilung in B_4C - bzw. B_2O_3 - (5 w/oB) halogenierten Graphitanoden

(Preßlinge beim Abbrand mit Graphithülle umgeben)

Anregung: 20 s im 10 A-Gleichstrombogen in Argon (1 l/min)

Tabelle 13:

Der Einfluß der Kathodenform auf das Verdampfungsverhalten

(Anregung: 10 A-Gleichstromdauerbogen; Abbrandzeit: 20 s;

Entladungsgas : 0,5 l Argon/min)

Gegenelektrodenform	Aus den Anodenpreßlingen verdampfte Fe ⁵⁹ -Menge		Von der verdampften Fe ⁵⁹ -Menge auf der Kathode niedergeschlagener Anteil	
	Borfreie Elektrode \bar{x} [%]	B ₄ C-haltige Elektrode x [%]	Borfreie Elektrode \bar{x} [%]	B ₄ C-haltige Elektrode x [%]
A (kurze, abgerundete Spitze)	13,30	5,04	43,23	11,64
B (spitz 60°)	15,07	4,75	44,65	11,36
C (spitz 30°)	13,92	4,03	48,92	12,75
D (plan, hinterdreht)	17,51	5,28	49,20	20,57
E (plan)	17,41	5,01	59,03	20,21
F (lange, abgerundete Spitze)	11,85	4,70	37,74	13,89

4.7

Das thermische Verhalten von B₄C in Graphitpreßlingen

Nachdem aus den Ergebnissen der Fe⁵⁹-Verteilung ein Einfluß der Borverbindungen auf das thermische Verhalten von Eisen sichergestellt war, versuchten wir nach dem Erhitzen im Lichtbogen die Bor-Verteilung in den Anodenpreßlingen direkt zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden B₄C-haltige Elektroden (2 ppm Borgehalt) senkrecht bzw. waagrecht zur Achse in Argon angeregt, anschließend in Schnitte zerlegt, die Schnittfraktionen quantitativ in borfreie Lochelektroden (RW 0078) überführt und einer spektroskopischen Borbestimmung unterworfen.

Zum vollständigen Abbrand genügten bei Anregung im 10 A-Gleichstromdauerbogen in Ar-O₂ bei anodischer Schaltung der Lochelektrode 40 s. Gemessen wurde die Linienintensität der Linie B I 2496,78 Å in der 2. Ordnung gegen den Untergrund.

Die ΔY -Ergebnisse (Y_L B I 2496,78 Å - Y_U) als Funktion der Anodentiefe (Abb. 44 - 46) geben ein eindeutiges Bild vom Temperaturverhalten des B₄C in Graphitmatrix. Es fällt auf, daß das Bor sich als B₄C jeweils in der heißesten Zone, also unmittelbar am Anodenbrennfleck anreichert und zwar unabhängig von der Lage, in der die Anode erhitzt wurde. Erstaunlicherweise erstreckt sich der Konzentrations-

gradient über mehrere mm Elektrodentiefe, obwohl die gesamte Brennzeit bei den hier durchgeführten Versuchen nur jeweils 20 s betrug.

Die Abb. 44 enthält die Bor-Verteilungskurven zweier Preßlinge, die in Achsenrichtung abgebrannt und anschließend in 125 μ -Schnittfraktionen parallel zur Brennfläche zerlegt wurden. Wie man sieht, liegt in der ersten Fraktion (125 μ) jeweils die höchste Borkonzentration vor. Der mittlere Ausgangsgehalt (2 ppm B als B_4C) wird erst in etwa 2 mm Anodentiefe unterschritten.

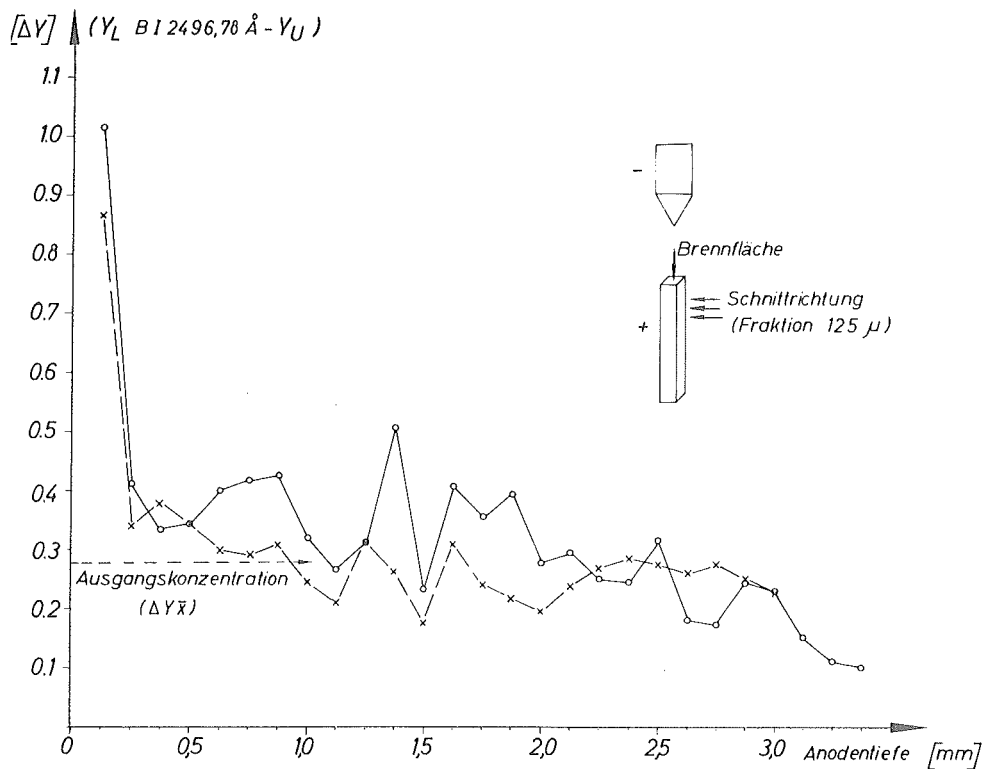


Abb. 44. Bor-Verteilung in B_4C - dotierten Graphitanoden (2 ppm Bor)
nach Abbrand im 10 A - Gleichstrombogen
Brennzeit: 20 s; Arbeitsgas: Argon (0,5 l/min)

In der Abb. 45 ist das Ergebnis eines Anodenpreßlings (beim Abbrand Bewegung des Brennfleckes über die gesamte Oberfläche) wiedergegeben, der parallel zur Brennfläche geschnitten wurde (15 μ Fraktionen). Auch aus den Bor-Verteilungsdaten dieser Versuchsanordnung ist der stete Konzentrationsabfall von der Brennfläche zur Elektrodenachse eindeutig. Eine Ausnahme bilden lediglich die ΔY -Werte aus den beiden ersten Schnittfraktionen (bis 30 μ), in denen die Brennflecktemperatur zur weitgehenden Verdampfung des Borcarbids aus der Anodenoberfläche ausreichte.

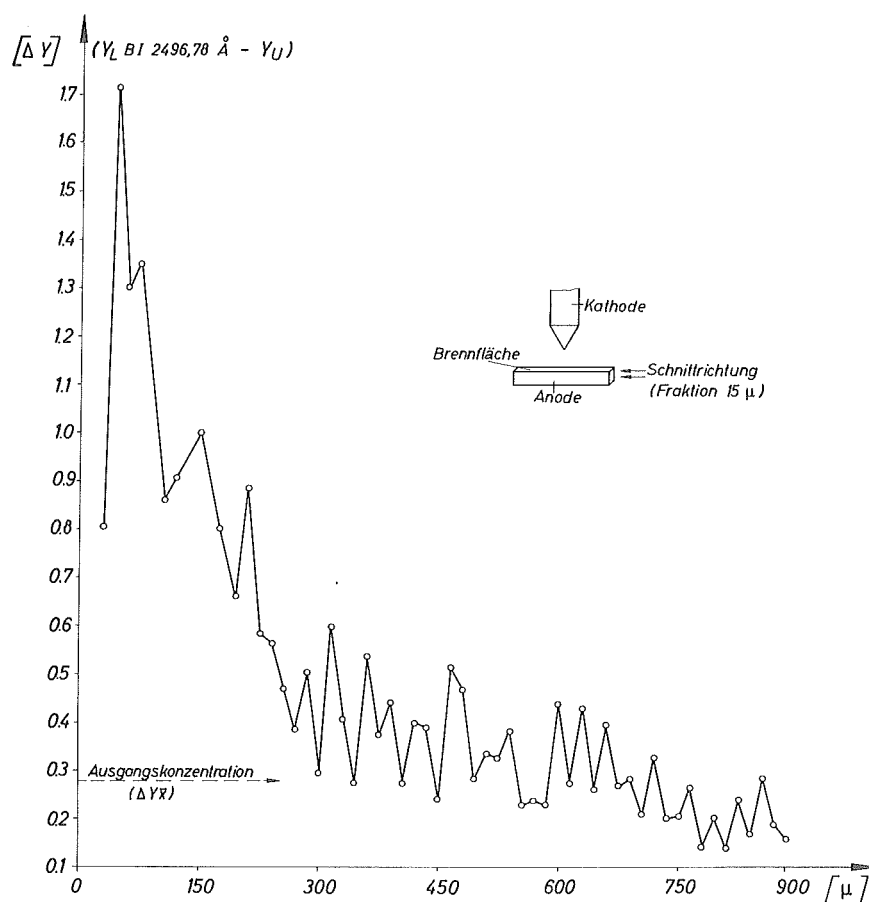


Abb. 45. Bor-Verteilung in B_4C -dotierten Graphitanoden (2 ppm Bor)
nach Abbrand im 10 A-Gleichstrombogen
Brennzeit: 20 s; Arbeitsgas: Argon (0,5 l/min)

Bei einem weiteren Versuch wurde der Preßling, ebenfalls liegend, in der Mitte der Längsseite punktförmig angeregt und senkrecht zur Längsachse (in 125 μ Fraktionen) geschnitten. Das Ergebnis ist der Verteilungskurve in Abb. 46 zu entnehmen. Erwartungsgemäß tritt das scharfe Bor-Maximum unmittelbar in der Elektrodenhöhe des Brennpunktes auf.

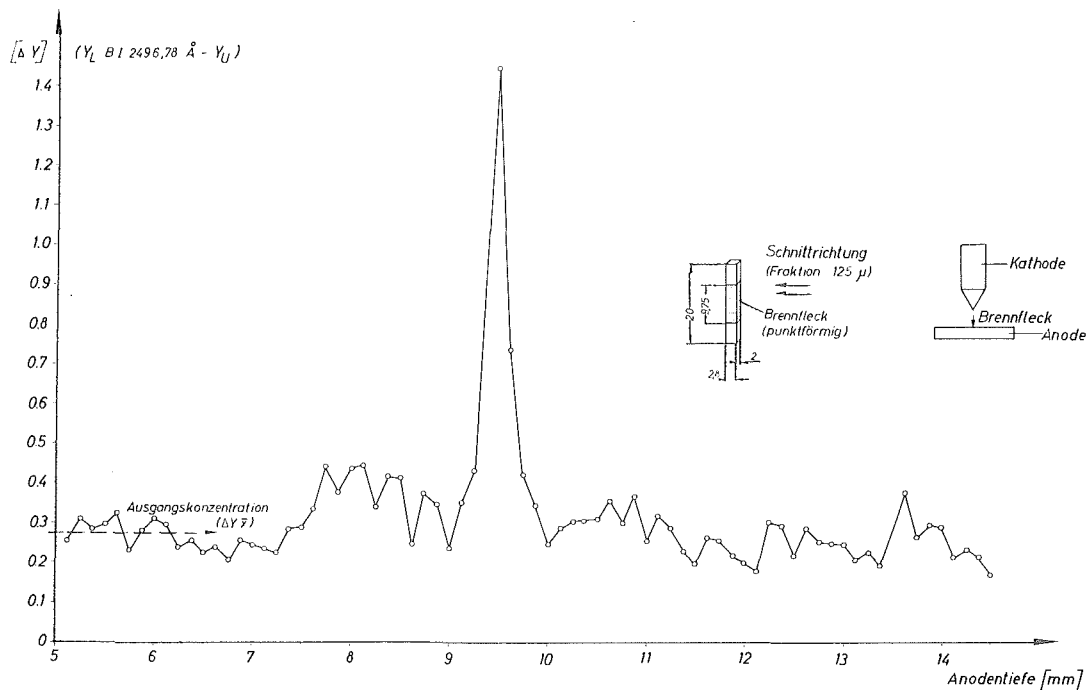


Abb. 46. Bor-Verteilung in B_4C -dotierten Graphitanoden (2ppm Bor)
nach Abbrand im 10 A-Gleichstrombogen
Brennzeit: 20 s, Arbeitsgas: Argon (0,5 l/min)

Der Mechanismus dieses Bor-Transportvorganges in den Anodenpreßlingen und die dadurch verursachte Fe-Rückhaltung läßt sich aus den vorliegenden Untersuchungsdaten noch nicht erklären. Weitere Versuche, bei denen u.a. der Einfluß der Preßrichtung berücksichtigt wird, sollen einen Aufschluß darüber geben, ob diese Erscheinung auf Vorgänge wie z.B. Elektrolyse oder Diffusion zurückzuführen ist. Elektrolyse scheidet jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach für den Bortransport (Abb. 47) aus, vielmehr scheint es sich hierbei um einen thermisch verursachten Effekt zu handeln.

Vorteilhaft wirkt sich der Bortransport in Graphitanoden auch auf die spektrographische Ermittlung des Borgehaltes in Graphit aus, da durch Nachlieferung aus tieferen Elektrodenschichten (gesehen von der Brennfläche) hohe Bor-Linienintensitäten und damit eine günstige Nachweisempfindlichkeit erzielt werden.

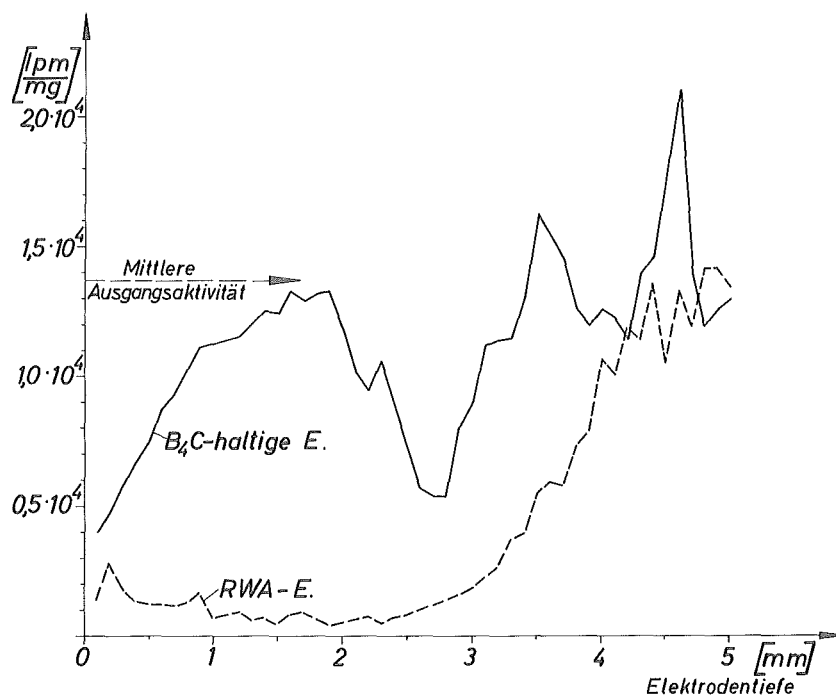


Abb. 47. Die Fe^{59} -Verteilung in einem RWA- und einem B_4C (5 w/o B)-
Graphitpreßling
(Schnitte parallel zur Brennfläche)
Anregung: 20 s im 16 A-Wechselstrombogen in Argon (0,5 l/min)
Gegenelektrode: RW-0,60°spitz

In Abb. 48 haben wir die verschiedenen Intensitäten der Borlinie $\text{B I } 2496,78 \text{ \AA}$ (2. Ordnung) dargestellt, die sich beim Abbrand von Graphitpreßlingen (anodisch geschaltet) mit einem Borgehalt von 0,5 ppm (als B_4C) in Abhängigkeit von der verwendeten Gegenelektrodenform ergaben. Es handelt sich bei diesen Ergebnissen um Mittelwerte aus je 5 Einzelmessungen. Wie man sieht, werden unter den vorliegenden Bedingungen bei nur 0,5 ppm Bor noch hohe Linienintensitäten erzielt. Der Einfluß der Gegenelektrodenform auf das Linienintensitätsergebnis ist erwartungsgemäß beim Abbrand im Ar-O_2 Gemisch wegen eines beachtlichen Materialabbaues nicht so ausgeprägt wie bei Bogenentladung in reinem Argon, jedoch deutlich meßbar. Erstaunlich hoch ist hierbei der $\Delta Y_{\bar{X}}$ -Wert, der sich bei Verwendung von borfreien RWA-Kathoden-Preßlingen ergab. Vermutlich fördert die exakte Elektrodenanordnung bei zwei Preßlingen einen schnellen Abbrand und damit günstige Intensitätsausbeuten.

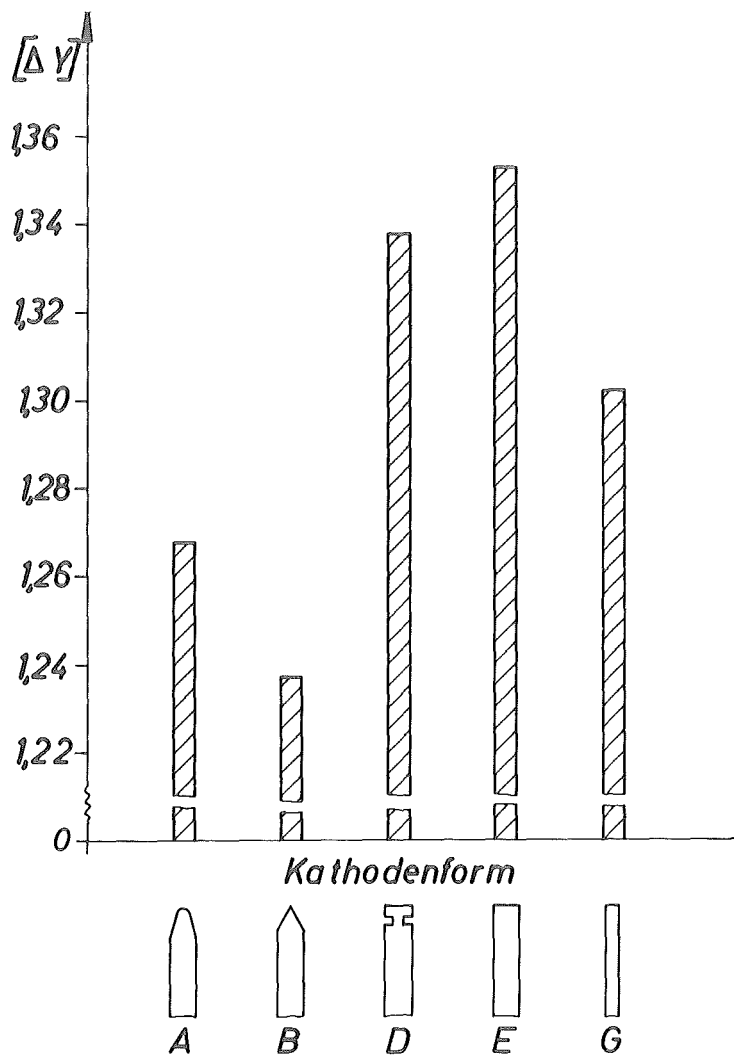


Abb. 48. Linienintensität ($\Delta Y = Y_{\text{LBI } 2496,78 \text{ \AA}} - Y_{\text{U}}$) in Abhängigkeit von der Gegenelektrodenform

Anregung: 30 s im 10 A-Gleichstrombogen in $\text{Ar} : \text{O}_2 = 4 : 1$ (0,75 l/min)

Anodenpreßlinge mit 0,5 ppm Borgehalt (als B_4C)

5. DIE RÖNTGENSPEKTRALANALYSE

5.1

Wesen und Möglichkeiten der Röntgenfluoreszenzanalyse

Vor etwa 50 Jahren begründete Moseley^{167,168)} durch seine Feststellung, daß die Atome auch bei Anregung mit Röntgenstrahlung charakteristische Spektren zeigen, die Röntgenspektroskopie.

Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie werden dabei die Elektronen der inneren Schalen angeregt. Das nutzbare Frequenzspektrum liegt also im Bereich von etwa 0,1 bis 10 Å. Zur Anregung bedient man sich der Bremsstrahlung einer Röntgenröhre, deren Spektrum Energien aufweist, die höher liegen als die Bindungsenergie der Elektronen der zu erregenden M-, L- oder K-Schale. Die erforderliche Anregungsspannung in kV errechnet sich für eine bestimmte Wellenlänge λ in Å (10^{-8} cm) nach:

$$V = \frac{12,37}{\lambda_{\min} [\text{Å}]} [\text{kV}] \quad (5;1)$$

Die Ermittlung der Spektrallinien erfolgt nach der bekannten Bragg'schen Beziehung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (5;2)$$

n = Ordnungszahl 1,2,3,...; λ = Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung in Å; d = Netzebenenabstand des Analysatorkristalls in Å; Θ = Beugungswinkel.

Aus Abb. 49 ergibt sich schematisch die Wirkungsweise eines Röntgenfluoreszenzspektrometers.

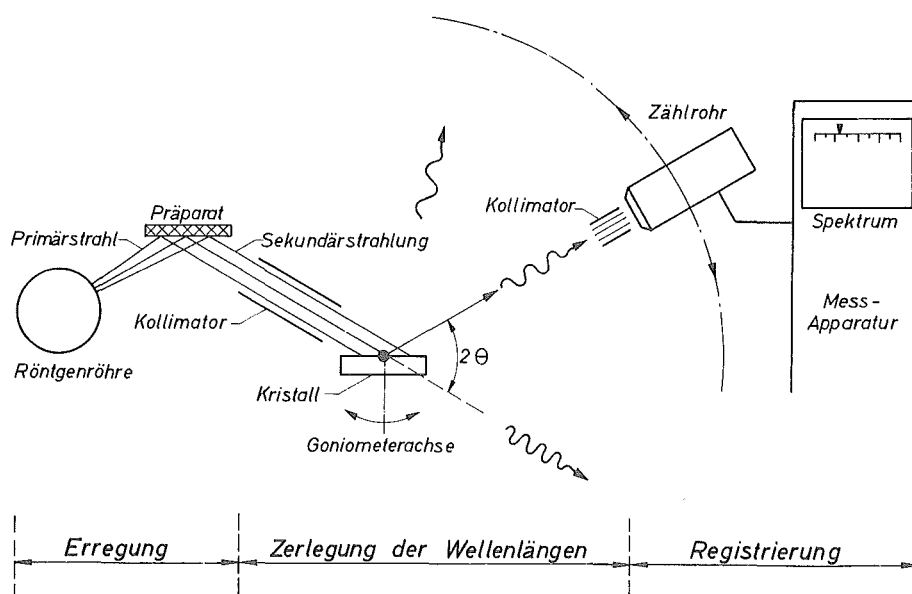


Abb. 49. Schematische Darstellung eines Röntgenfluoreszenzspektrometers

Die Vorteile der Röntgenfluoreszenzanalyse liegen vor allem darin, daß

- 1.) Spektren mit einfachem Aufbau und definiertem Charakter erhalten werden,
- 2.) die Ergebnisse infolge Anregung der inneren Elektronenschalen von der chemischen Bindung und der Kristallstruktur weitgehend unabhängig sind,
- 3.) zerstörungsfrei gearbeitet werden kann.

Der hohen Genauigkeit bei höheren Konzentrationen steht eine geringe Nachweisempfindlichkeit gegenüber.

Nachteilig ist weiterhin, daß nur Elemente mit einer Ordnungszahl >11 , also vom Natrium an analysiert werden können.

Wesentliche Nachteile, die das quantitative Analysieren vor allem fester oder pulverförmiger Stoffe in Frage stellen können, sind ferner die Selbstabsorption und die Sekundäranregung. Diese können einmal durch Dichteschwankungen in der Probe (z.B. zwischen Matrix- und Analysenelement) bzw. unterschiedliche Korngröße (bei pulverförmigem Material) und zum anderen durch ungünstige Lage der Linien und Absorptionskanten auftreten. Die Eichkurven $y = f(x)$ verlaufen dann über größere Konzentrationsbereiche nicht mehr geradlinig und müssen korrigiert werden. Durch Änderung der Anregungsdaten, der Probenzusammensetzung (z.B. durch Verwendung von Verdünnungsmitteln), Benutzung eines internen und externen Standards etc. lassen sich diese Einflüsse hier jedoch weitgehend beheben, so daß die Röntgenfluoreszenz zur Analyse über größere Konzentrationsbereiche eingesetzt werden kann. Am folgenden Beispiel¹⁶⁹⁾ wird die Wirkung der genannten Störung auf das Analyseergebnis und ihre Beseitigung deutlich.

5.2

Die röntgenfluoreszenzspektrometrische Analyse oxidischer Systeme

(Cer-Titanate) als Beispiel

In der Literatur¹⁷⁰⁾ wurde über die Verbindung CeTi_2O_6 mit unverzerrter Perowskit-Struktur berichtet, die durch Glühen eines Gemisches von CeO_2 und TiO_2 mit NaF (als Flußmittel) hergestellt wurde. Eigene Untersuchungen mit den reinen Komponenten oder mit NaCl und Na_2WO_4 als Flußmittel führten zu einer Verbindung CeTi_2O_6 mit einer unbekannten Struktur niedriger Symmetrie. Es konnte sichergestellt werden, daß NaF nicht nur als Flußmittel wirkt, sondern an der Reaktion beteiligt ist. Um festzustellen, ob bei dieser Reaktion flüchtiges TiF_4 gebildet wird, sollte nach dem Glühen auf Ce und Ti analysiert werden. Die quantitative Bestimmung der Titan- und Cergehalte durch chemische Trennung ist sehr schwierig; es sollte deshalb die Brauchbarkeit der Röntgenfluoreszenzspektroskopie für die Analyse der hochgesinterten Cer-Titanate untersucht werden.

5.21

Die relative Intensität als Funktion der Konzentration

In der Regel verwendet man bei der Röntgenfluoreszenzanalyse, wie bei den meisten physikalisch-chemischen Verfahren, Eichproben zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Meßsignal und Elementkonzentration. Bei der Fluoreszenzmethode bietet sich jedoch der Vorteil, daß sich aus den Massenabsorptionskoeffizienten und den Anregungsbedingungen rechnerisch zumindest näherungsweise eine Beziehung zwischen der Konzentration c_i der i -ten Komponente und der Intensität $I_{f,i}$ ihrer charakteristischen Fluoreszenzstrahlung aufstellen läßt. In einer Anzahl von Publikationen^{171 bis 185)} wurden bereits entsprechende theoretische und praktische Beispiele aufgezeigt. In der vorliegenden Arbeit soll ebenfalls kurz auf eine Intensitätsabschätzung als Funktion der Konzentration der zu untersuchenden Elemente eingegangen werden. Die hierbei verwendeten Gleichungen sind im wesentlichen einer umfangreichen Untersuchung von Kopineck¹⁸⁵⁾ entlehnt.

Bei Anregung der Fluoreszenzstrahlung mit dem von einer technischen Röntgenröhre emittierten polychromatischen Spektrum ergibt sich für das i -te Element die Fluoreszenzintensität mit der Wellenlänge c_i nach folgender Beziehung

$$I_{f,i} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{Abs.Kante}}} I_e(\lambda) \frac{\lambda}{\lambda_i} \frac{\mu_e(\lambda) \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta}{\mu_e(\lambda) \cdot \sin \beta + \mu_f(\lambda_i) \sin \alpha} \Phi(\lambda) d\lambda \quad (5;3)$$

Hierin bedeuten: α und β den Eintritts- und Austrittswinkel der Strahlung; μ_e und μ_f die linearen Schwächungskoeffizienten der Primär- und Fluoreszenzstrahlung; $I_e(\lambda)$ die Intensität des polychromatischen Spektrums; $\Phi(\lambda)$ eine Funktion, die geometrische Faktoren und die Anregungswahrscheinlichkeit für die entsprechende Linie der Komponente i und die Fluoreszenzausbeute für das angeregte Niveau dieses Elementes enthält.

Wie bereits betont, ist die Fluoreszenzintensität weitgehend von den linearen Schwächungskoeffizienten der beteiligten Komponenten abhängig. Wird μ auf die Masse bezogen, erhält man die von der Materie unabhängigen Massenschwächungskoeffizienten μ/ρ [cm^2g^{-1}]. Diese Werte sind additiv, so daß sich aus der folgenden Beziehung unmittelbar die relative Fluoreszenzintensität als Funktion der Konzentration ergibt.

$$\frac{I_{f,i}^{(n)}}{I_{f,i}^{(1)}} = \frac{c_i \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{e,i} \frac{1}{\sin \alpha} + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{f,i} \frac{1}{\sin \beta} \right]}{\sum_{j=1}^n c_j \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{e,j} \frac{1}{\sin \alpha} + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{f,j} \frac{1}{\sin \beta} \right]} \quad (5;4)$$

Hierbei bedeuten:

$I_{f,i}^{(n)}$: Fluoreszenzintensität der i-ten Komponente in einem Gemisch von n Komponenten,

$I_{f,i}^{(1)}$: Fluoreszenzintensität der reinen Komponente i,

$(\frac{\mu}{\rho})_{e,i}$: Massenschwächungskoeffizient des Elementes i für die Primärstrahlung,

$(\frac{\mu}{\rho})_{f,i}$: Massenschwächungskoeffizient des Elementes i für die Fluoreszenzstrahlung.

Der mittlere Eintrittswinkel, mit dem das divergente Primärphotonenbündel auf die Probe auftrifft, beträgt $67^{\circ}30'$, während die sekundäre Fluoreszenzstrahlung unter dem Winkel von $64^{\circ}45'$ in das Goniometer eintritt. Daraus ergibt sich aus $\sin \alpha / \sin \beta$ für die nachfolgenden Rechnungen ein Geometriefaktor von 1,0215.

Zur Bestimmung des Kurvenverlaufes - Relative Fluoreszenzintensität/Konzentration - im Zweistoffsystem vereinfacht sich die Gl. (5;4) durch geringfügige Umformung zur folgenden Regressionsfunktion

$$\frac{I_{f,1}^{(2)}}{I_{f,1}^{(1)}} = \frac{c_1}{c_1 + (1 - c_1)K} \quad (5;5)$$

mit $c_1 + c_2 = 1$

$$K = \text{Regressionskoeffizient} = \frac{(\frac{\mu}{\rho})_{e,2} + (\frac{\mu}{\rho})_{f,2} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}}{(\frac{\mu}{\rho})_{e,1} + (\frac{\mu}{\rho})_{f,1} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}}$$

Die Konstante K bestimmt den jeweiligen Kurvenverlauf.

1. $K < 1$: $\frac{I_{f,1}^{(2)}}{I_{f,1}^{(1)}} > c_1$ Konvexer Verlauf der Eichkurve
2. $K = 1$: $\frac{I_{f,1}^{(2)}}{I_{f,1}^{(1)}} = c_1$ Kurve gleich der Diagonalen
3. $K > 1$: $\frac{I_{f,1}^{(2)}}{I_{f,1}^{(1)}} < c_1$ Konkaver Verlauf

Wie sich aus dem kurzen Überblick ergibt, lassen sich die Intensitätsverhältnisse, d.h. der zu erwartende Kurvenverlauf, für ein Substanzgemisch graphisch einfach darstellen. Zur Berechnung des Systems $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ wurden die Massenschwächungskoeffizienten der Elemente Titan und Cer als Funktion der Wellenlänge und der Anregungsspannung in Abb. 50 a aufgetragen. In Abb. 50 b sind $(\frac{\mu}{\rho})$ -Werte der verwendeten $\text{TiK}\alpha$ - und $\text{CeL}\beta_1$ - Linien gegen die Ordnungszahl der Elemente

aufgezeichnet¹⁸⁶⁾. Hieraus ergeben sich neben den Massenschwächungskoeffizienten für die Fluoreszenzstrahlung unter Annahme monochromatischer Anregungsstrahlung die entsprechenden μ/ρ -Daten für die Primärphotonen. Wie sich aus Abb. 50 a ergibt, liegt die $\text{CeL}\beta_1$ -Linie kurz vor der TiK -Absorptionskante, d.h. $(\mu/\rho)_{f,2} > (\mu/\rho)_{f,1}$, also wird die Konstante $K > 1$. Für die $\text{TiK}\bar{\alpha}$ -Linie gilt dasselbe Verhältnis. Man wird also in beiden Fällen Kurven erhalten, die unterhalb der Diagonalen liegen.

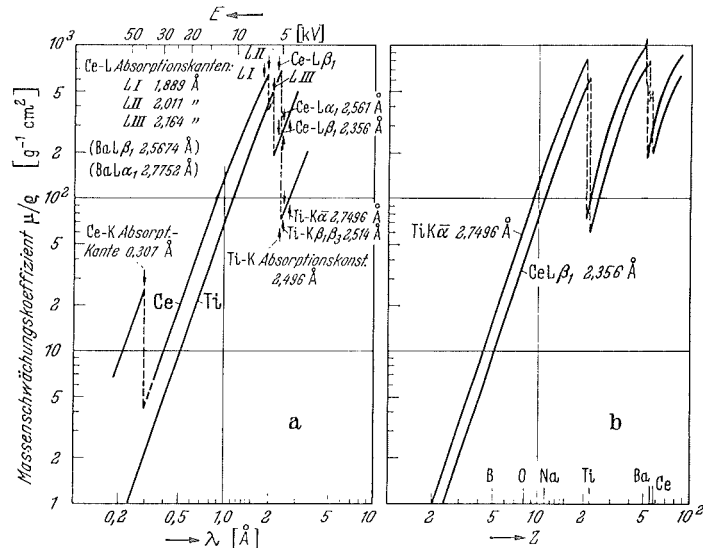


Abb. 50 a u. b. Massenschwächungskoeffizienten von: a Titan und Cer als Funktion der Wellenlänge und der Anregungsenergie; b $\text{TiK}\bar{\alpha}$ und $\text{CeL}\beta_1$ als Funktion der Kernladungszahl

5.211 Das Pulververfahren

In der Abb. 51 a u. b sind die relativen Intensitäten als Funktion der Konzentration für das Zweistoffsystem $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ dargestellt. Die Versuchsergebnisse bei 10 und 20 kV-Anregungsspannung sind hierbei den theoretischen Werten für monochromatische Primärstrahlung von 10 und 20 kV gegenübergestellt.

Abb. 51 a zeigt eine besonders deutliche Abweichung der Meßwerte vom theoretischen Kurvenverlauf. Infolge der starken Anhebung der Meßpunkte gegenüber den berechneten Daten entspricht im vorliegenden Beispiel die theoretische Abschätzung auch nicht näherungsweise den praktischen Ergebnissen. Tatsächlich wird in der stark idealisierten Gl. (5;4) eine mögliche Interelementanregung, wie sie hier vorliegt, nicht berücksichtigt. Hinzu kommt, daß das genaue Röhrenemissionsspektrum $I_e(\lambda)$ nicht bekannt ist und nur mit einem mittleren Eintrittswinkel der Primärphotonen gerechnet wurde.

Durch das Bremsspektrum der Röntgenröhre werden bekanntlich sämtliche Elemente gleichzeitig angeregt. Die Ursache der Interelement-

anregung ist, daß die emittierte Fluoreszenzstrahlung, die kurzwelliger als die Absorptionskante eines im Substanzgemisch vorkommenden Elementes ist, in diesem eine zusätzliche Fluoreszenzbewirkt. Dieser Vorgang entspricht bei der $\text{TiK}\alpha$ -Strahlung wegen der günstigen Wellenlänge bzw. Energie der $\text{CeL}\beta_1$ -Linie praktisch einem Resonanzeffekt.

Abb. 51 b zeigt die Ergebnisse der $\text{CeL}\beta_1$ -Linie. Dabei fällt auf, daß bei einer Anregungsspannung von 10 kV infolge Sekundäranregung der Ti-Strahlung die Meßergebnisse deutlich unterhalb der theoretischen Kurve verlaufen. Bei $U = 20$ kV liegen die Meßpunkte im Bereich niedriger CeO_2 -Konzentration aus dem gleichen Grunde wenig unter den berechneten Werten, während bei höheren Konzentrationen wegen gleichzeitiger Verringerung des TiO_2 -Gehaltes eine Anhebung der $\text{CeL}\beta_1$ -Fluoreszenzstrahlung zu beobachten ist. Die Meßwerte liegen hier geringfügig über der theoretischen Kurve; dadurch wird bestätigt, daß wegen Nichtberücksichtigung von $I_e(\lambda)$ und der genaueren Einfallswinkel die Rechendaten tatsächlich nur näherungsweise gelten.

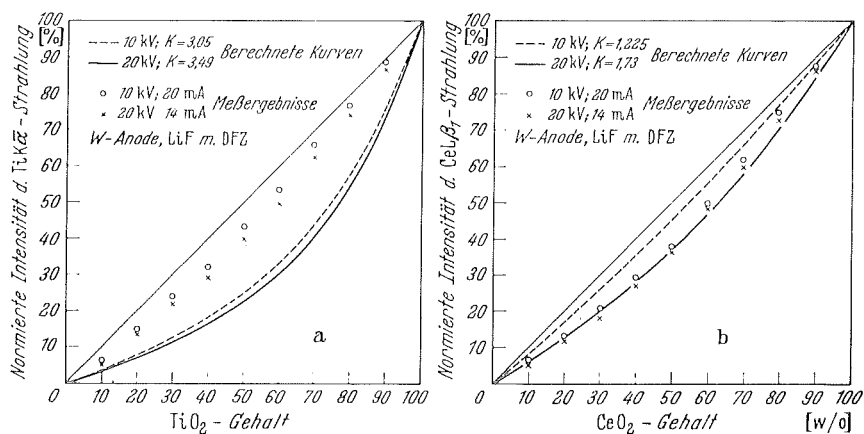


Abb. 51 a u. b. Einfluß der Wechselwirkungen im System TiO_2 - CeO_2 bei verschiedenen Anregungsspannungen. a $\text{TiK}\alpha$ -Linie; b $\text{CeL}\beta_1$ -Linie

Wie diese Untersuchungsergebnisse zeigen, ist eine quantitative Bestimmung von TiO_2 bzw. CeO_2 im Zweistoffsystem über größere Konzentrationsbereiche nicht durchführbar, selbst wenn im gepreßten Oxidgemisch nur chemisch reine Substanzen mit gleicher Korngröße ($< 60 \mu$) vorliegen. Für unsere hochgesinterten oxidischen Substanzen ist dieses Pulververfahren auf jeden Fall ungeeignet. Auch eine Verdünnung mit Stärkepulver bringt keinen Vorteil.

5.212 Das Boraxaufschlußverfahren

Neben der Pulvermethode wird seit geraumer Zeit das Boraxaufschlußverfahren nach Claisse^{187,188)} mit Erfolg praktiziert. Hierbei entfallen einige der genannten Schwierigkeiten, wie z.B. Einfluß durch unterschiedliche Korngröße oder Inhomogenität im Preßgemisch. Von

Vorteil ist außerdem, daß sich infolge der starken Verdünnung des Analysenmaterials durch das Lösungsmittel Einflüsse dritter Partner weitgehend eliminieren lassen. Ferner kann man bei diesem Verfahren sowohl Standardsubstanzen als auch Elemente mit größeren Massenschwächungskoeffizienten dem Schmelzprodukt homogen zusetzen, so daß sich praktisch über beliebig große Gehaltsbereiche ein linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität $I_{f,i}$ und Konzentration c_i ergibt. Eine Bestätigung wird durch die Abb. 52 a und b gegeben. Hier wird deutlich, daß sowohl die nach Gl. (5;4) errechneten theoretischen Kurven als auch die über den gesamten Konzentrationsbereich verteilt liegenden Meßergebnisse fast streng der Diagonalen im System - Relative Fluoreszenzintensität = f (Konzentration) - folgen. Als Nachteil wirkt sich bei der Aufschlußmethode oft die geringe Nachweisempfindlichkeit infolge der starken Verdünnung durch das Lösungsmittel aus, was jedoch für den vorliegenden Fall ohne Bedeutung ist.

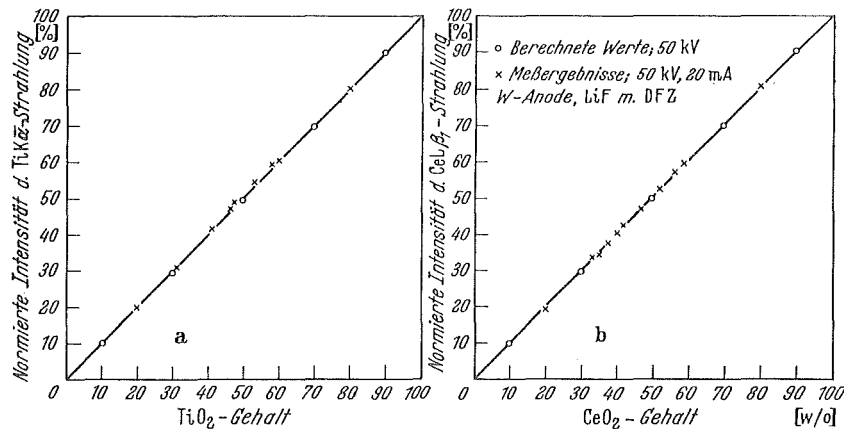


Abb. 52 a u. b. Die relative Röntgenfluoreszenzintensität als Funktion der Konzentration bei TiO₂-CeO₂-Gemischen nach dem Boraxaufschlußverfahren. a TiK α -Linie; b CeL β_1 -Linie

Bei den eigenen Untersuchungen gingen wir wie folgt vor: Zuerst wurde das Substanz-Boraxgemisch aus folgenden Gründen mit Bariumperoxid versetzt: 1. eignet sich Barium als schweres Element mit großem Massenschwächungskoeffizienten besonders zur Linearisierung der Eichkurve; 2. fand die Herstellung der Titanate teilweise unter reduzierender Wasserstoffatmosphäre statt, so daß das Cer in der dreiwertigen Form vorlag, das BaO₂ hier also als Oxydationsmittel benötigt wird; 3. wurde beobachtet, daß die Gießproben während des Abkühlens oft zersplitterten, durch den Bariumzusatz hingegen haltbare Boraxscheiben ergaben.

Durch die besondere mechanische Stabilität und Resistenz selbst gegen hohe Strahlendosen lassen sich diese Proben bei Aufbewahrung im Exsikkator stets - eventuell nach kurzem Polieren - als Standard bzw.

als Belegscheiben verwenden. Da der Erfolg der röntgenfluoreszenzspektrometrischen Methode nach dem Aufschlußverfahren weitgehend von der Herstellung homogener Schmelzen und stabiler Gießproben abhängt, soll kurz auf die Probenherstellung eingegangen werden.

In einem Platintiegel wurden 100 mg Substanz mit 400 mg BaO_2 und etwa der Hälfte der verwendeten wasserfreien Boraxmenge (insgesamt 10 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) vermischt, mit dem restlichen Schmelzmittel abgedeckt und vorsichtig über einer Bunsenflamme geschmolzen. Danach wurde der Tiegel für 15 Minuten in einem Tiegelofen auf eine Temperatur von 950°C gebracht und im Abstand von 3 Minuten durch kräftiges Schwenken durchmischt. Kurz vor dem Gießen wird die als Kamin mit aufgesetztem Ring ausgebildete Gießform (Abb. 53 u. 54) mit einem Bunsenbrenner für Propangas angeheizt und dann die Schmelze in den Ring gegossen. Nach etwa 30 Sekunden läßt man die heiße, erstarrte Probe auf einer vorgewärmten Asbestplatte langsam abkühlen. Vor dem Naßschleifen auf Korundpapier (mit Körnung 2/0 bis 6/0) und Polieren auf Filz mit Tonerde wird die Boraxscheibe mit Technovit in einen Aluminiumring eingebettet. Dadurch verhindert man einen möglichen Probenausschuß durch Zerspringen beim mechanischen Schleifprozeß. Wie Versuche zeigten, ist im vorliegenden Fall die Probe durch die Einbettung völlig stabil; eventuell beim Schleifen auftretende Feinrisse stören das Intensitätsergebnis in keiner Weise.

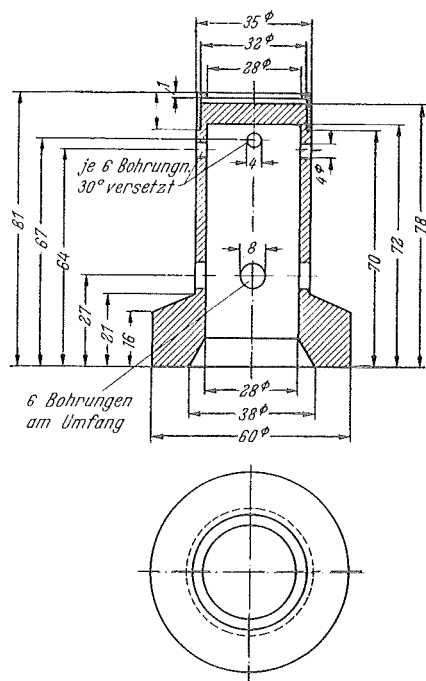


Abb. 53. Gießkamin mit Probenring

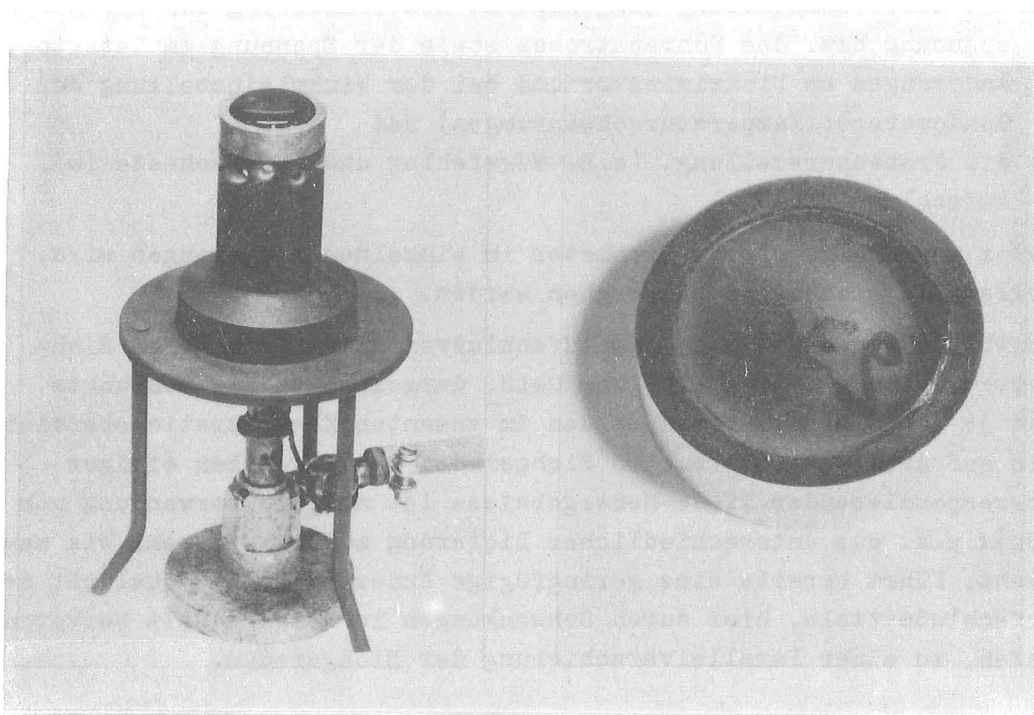


Abb. 54. a) Gießkamin, b) Polierte Meßprobe

In Tabelle 14 sind die beim Aufschlußverfahren gemessenen Linien der Elemente Titan und Cer und die Geräteeinstellungen aufgeführt.

Tabelle 14

	Titan	Cer
Linie	TiK α , 1.0., 86,13°	CeL β_1 , 1.0., 71,59°
Untergrund	nicht berücksichtigt	
Vorgewählte Impulszahl	2,56 · 10 ⁵	
Anregung	50 kV; 20 mA	
Impulsregistrierung	LiF-Kristall, Durchflußzähler, Vakuum < 0,1 Torr	

5.213 Ergebnisse und Fehlerbetrachtung

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens sollen die Ergebnisse der Standardproben, die zur Aufstellung der Eichkurven verwendet wurden, einer eingehenden Fehlerbetrachtung unterzogen werden. Die Standardabweichung ist hierbei im wesentlichen auf folgende Parameter zurückzuführen:

- 1) Die statistische Emission der Fluoreszenzimpulse,
- 2) die Geräteeinstellung (ungenügende Stabilisierung der Anregungsspannung bzw. des Röhrenstromes sowie der Spannung am Detektor; Änderungen am Diskriminator und bei der Winkeleinstellung des Goniometers; Temperaturschwankungen) und
- 3) die Probenherstellung, (z.B. Wägefehler und Unterschiede im Aufschlußmittel).

Bevor auf einige dieser Parameter im einzelnen eingegangen wird, sollen die Eichkurven besprochen werden.

In Abb. 55 sind die nach dem Aufschlußverfahren erhaltenen Eichkurven für die Linien $TiK\alpha$ und $CeL\beta_1$ dargestellt. Die Meßpunkte aus je 3 - 5 Einzelproben bilden im gesamten Konzentrationsbereich bis auf drei Wertepaare eine Eichgerade. Das Abweichen einiger korrespondierender Ti-Ce-Meßergebnisse ist auf die Verwendung von Borax p.a. aus unterschiedlicher Lieferung zurückzuführen. Wie man sieht, führt bereits eine geringfügige Änderung in der Qualität des Aufschlußmittels, hier durch Schwankungen im Wassergehalt hervorgerufen, zu einer Parallelverschiebung der Eichgeraden.

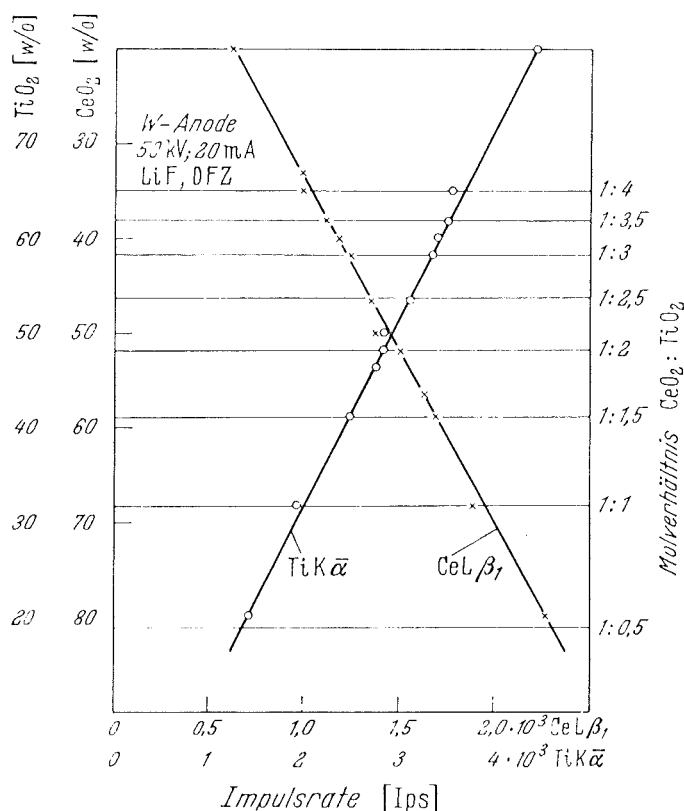


Abb. 55. Eichkurven zur Bestimmung von TiO_2 und CeO_2 in gesinter=ten Cer-Titanaten nach dem Boraxaufschlußverfahren

Die Gleichung der Geraden lautet:

$$y = a + bx. \quad (5;6)$$

Hierin bedeuten: y der Gehalt in [w/o], x die Impulsrate [Ips], b die Steigung der Eichgeraden und a der Achsenabschnitt.

Aus jeweils 10 Meßpunkten ergeben sich nach Gl. (5;6) folgende Eichgleichungen mit den entsprechenden Standardabweichungen

$$\text{für Titanoxid: } y_{\text{TiO}_2} = -9,77 + 0,02046 \cdot x_{\text{TiK}\bar{\alpha}}, \quad (5;6a)$$

$$s(y) = \pm 0,491; \quad s(b) = \pm 0,00006; \quad s(a) = \pm 0,20,$$

$$\text{für Ceroxid: } y_{\text{CeO}_2} = -3,48 + 0,0368 \cdot x_{\text{CeL}\beta_1}, \quad (5;6b)$$

$$s(y) = \pm 0,33; \quad s(b) = \pm 0,0002; \quad s(a) = \pm 0,09.$$

Zur Prüfung des Meßverfahrens auf Genauigkeit wurden aus den Ergebnissen sämtlicher erschmolzener 61 Eichproben (einschließlich der mit NaF- und Na₂CO₃-Zusatz hergestellten Prüflinge) aus 14 verschiedenen Gruppen (mit jeweils gleichen Gehalten) die relative Standardabweichung nach Gl. (5;7) errechnet.

$$s_{\text{rel}} = \pm \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{\delta_i}{\bar{x}}\right)^2}{N - g}} \cdot 100[\%]^{98} \quad (5;7)$$

mit $\frac{\delta_i}{\bar{x}}$ = relative Abweichung; \bar{x} = Gruppenmittelwert; N = Anzahl der Einzelmessungen; g = Anzahl der Gruppen.

Dabei ergibt sich für die Bestimmung a) TiO₂ $s_{\text{rel}} = \pm 1,16 \%$;

b) CeO₂ $s_{\text{rel}} = \pm 1,4 \%$.

Da bei der Fluoreszenzanalyse oft gegen einen inneren Standard gemessen wird, soll als Parameter der Einfluß der Winkeländerung am Goniometer auf den Gesamtfehler besprochen werden. Dazu wurden bei fünf Eichproben der gleichen Zusammensetzung (48,14 w/o TiO₂ und 51,86 w/o CeO₂) je zehnmal die Impulsrate bestimmt, und zwar erfolgte einmal nach jeder zehnmaligen Probenmessung eine erneute Goniometereinstellung auf den Scheitelwert der Linie, während im anderen Falle sämtliche Messungen bei der gleichen Winkeleinstellung durchgeführt wurden.

Tabelle 15

	Linie TiK $\bar{\alpha}$		Linie CeL β_1	
	Festst.Goniometer	Winkeländerung am Goniometer	Festst.Goniometer	Winkeländerung am Goniometer
$s_{\text{ges.}}$ n = 50	$\pm 1,41$ Ips $\pm 0,029$ w/o TiO ₂	$\pm 4,28$ Ips $\pm 0,088$ w/o TiO ₂	$\pm 0,78$ Ips $\pm 0,029$ w/o CeO ₂	$\pm 2,60$ Ips $\pm 0,096$ w/o CeO ₂
$s_{\text{St.}}$	$\pm 0,78$ Ips $\pm 0,016$ w/o	$\pm 0,78$ Ips $\pm 0,016$ w/o	$\pm 0,41$ Ips $\pm 0,015$ w/o	$\pm 0,41$ Ips $\pm 0,015$ w/o
s_{Rest}	$\pm 1,17$ Ips $\pm 0,024$ w/o	$\pm 4,21$ Ips $\pm 0,086$ w/o	$\pm 0,66$ Ips $\pm 0,024$ w/o	$\pm 2,57$ Ips $\pm 0,095$ w/o

Der Einfluß der Winkeländerung am Goniometer läßt sich aus den Untersuchungsergebnissen in Tabelle 15 ablesen. Wie man sieht, wird bei beiden gemessenen Linien durch Neueinstellung des Goniometerwinkels die Standardabweichung s_{ges} bei $\text{TiK}\alpha$ um den Faktor 3 und bei $\text{CeL}\beta_1$ um 3,3 erhöht. Es ist also vorteilhafter, bei der Fluoreszenzanalyse die zu bestimmende Probe nicht gegen ein Standardelement zu messen, sondern Kontrollproben mit den entsprechenden Analyselementen zu verwenden. Hierbei entfällt dann der beachtliche Fehler, der sich aus der Goniometeränderung ergibt.

Der Gesamtfehler einer fluoreszenzanalytischen Bestimmung berechnet sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$s_{\text{ges}} = \pm \sqrt{s_{\text{Stat.}}^2 + s_{\text{Geräteeinstellung}}^2 + s_{\text{Probenherstellung}}^2} \quad (5;8)$$

Die Standardabweichung der statistisch emittierten Fluoreszenzstrahlung ergibt bei Messung von jeweils 256 000 Impulsen nach

$$s_{\text{St}} = \pm \frac{\sqrt{N}}{t} = \pm \frac{506}{t} [\text{Ips}] \quad (5;9)$$

Bei der obigen Standardprobe ergeben sich bei Zählraten von $t = 91,42$ bzw. $175,45$ sec für die Impulsraten ein s_{St} von $\pm 5,535$ Ips bei Titan und $\pm 2,884$ Ips bei Cer. Die hieraus resultierenden Gehaltsschwankungen betragen nach den Steigungswerten der Eichgleichungen (5;6a und b) $0,113$ w/o TiO_2 bzw. $0,106$ w/o CeO_2 .

Bei mehreren Messungen erhält man als Standardabweichung des Mittelwertes

$$s_m = \pm \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (5;10)$$

N Anzahl der Messungen.

Bei unseren Versuchen wurden unter den genannten Bedingungen an $M = 3$ Proben eines Substanzgemisches je $N = 5$ Einzelmessungen bei konstanter Goniometerstellung durchgeführt. Dabei ergab sich z.B. bei der obigen Schmelze mit dem Molverhältnis $\text{CeO}_2:\text{TiO}_2 = 1:2$ eine Standardabweichung $\pm 5,66$ Ips für Titan und $\pm 3,43$ Ips für Cer. Die entsprechenden Konzentrationswerte betragen $\pm 0,116$ w/o TiO_2 bzw. $\pm 0,126$ w/o CeO_2 .

Der Streubereich errechnet sich für eine gewünschte Sicherheit nach

$$\Delta x = \pm t(P, n) \cdot s^{189)} \quad (5;11)$$

mit n Freiheitsgraden.

Der Rechnung lagen $n = N - M = 12$ Freiheitsgrade zugrunde. Bei einer Sicherheit von $P = 95\%$ erhält man für den Faktor

$$t(P, n) = 2,18.$$

Nach (Gl. 5;11) ergibt sich für das vorliegende Beispiel der Streubereich bei einer Sicherheit von 95% zu

$$\text{a) } \Delta x_{\text{TiO}_2} = \pm 0,25_3 \text{ w/o TiO}_2; \text{ b) } \Delta x_{\text{CeO}_2} = \pm 0,27_3 \text{ w/o CeO}_2.$$

6. DIE ELEKTRONENSTRAHLMIKROANALYSE

6.1

Grundlagen der Elektronenstrahlmikroanalyse

=====

Zur Untersuchung der Mikrostruktur von Festkörpern, sowie zur Bestimmung der Elementverteilung in kleinen Bereichen wurden in letzter Zeit besonders elektronenoptische Verfahren entwickelt. Hierzu gehört auch die Elektronenstrahlmikroanalyse, mit der sich Probenbereiche bis zu einigen μ^3 qualitativ und quantitativ analysieren lassen. So gelingt es z.B., die Zusammensetzung von Kristalliten, Einschlüssen sowie Ausscheidungen an Korngrenzen zu bestimmen, oder aus Konzentrationsgradienten im mikroskopischen Bereich Aussagen über Diffusionsvorgänge zu erhalten. Des weiteren können Probleme der Halbleitertechnik, der Biologie und Medizin bearbeitet werden.

Prinzip der Elektronenstrahlmikroanalyse ist, daß Elektronen ähnlich wie bei einem Elektronenmikroskop mit 20 bis 50 kV beschleunigt und durch ein magnetisches Linsensystem auf die Oberfläche einer Probe (Brennfleckdurchmesser : 0,1 bis 5μ) fokussiert werden.

Wie Abb. 56 zeigt, wird ein Teil der Elektronen bei der Wechselwirkung mit der Materie um große Winkel zurückgestreut, der Rest absorbiert und seine Gesamtenergie auf den Probenstrom und die entstehende Röntgenstrahlung aufgeteilt.

Aus den Intensitätsschwankungen der Rückstreuelektronen beim Abtasten der Probenoberfläche lassen sich qualitative Aussagen über dort vorliegende Elementverteilungen machen, da die Intensität der Rückstreuung von der Massenzahl der Streuzentren bestimmt wird. Schwankungen des Probenstromes beim Abtasten der Probe geben in ähnlicher Weise ein grobes Bild von der Elementzusammensetzung.

Die Eindringtiefe der Elektronen in der Probe ist im wesentlichen eine Funktion der Beschleunigungsspannung und der Dichte des Materials. Die auftretende charakteristische Röntgenstrahlung erlaubt mit den heute zur Verfügung stehenden Elektronenmikrosonden^{19)bis21)} die Bestimmung der im jeweiligen Mikrobereich (etwa $1\mu^3$, Substanzmenge ungefähr $10^{-12}g$) vorliegenden Elemente mit den Ordnungszahlen zwischen 11 und 92. Durch die Verwendung von Ba-Stearat als Analysatorkristall ist es in letzter Zeit gelungen, den analysierbaren Elementbereich bis zum Kohlenstoff²¹⁾ zu erweitern.

In Abb. 57 ist schematisch eine Elektronenmikrosonde dargestellt. Es handelt sich dabei um das CAMECA-Gerät, das mit einem mechanischen Abrastermechanismus (Scanning) versehen ist. Dabei läuft die Probe in einer Sägezahnbewegung unter einem statischen Elektronenstrahl mit konstanter Geschwindigkeit durch. Bei den übrigen Gerätetypen wird im Gegensatz zu diesem Prinzip der fokussierte Elektronenstrahl über den fixierten Probenkörper bewegt.

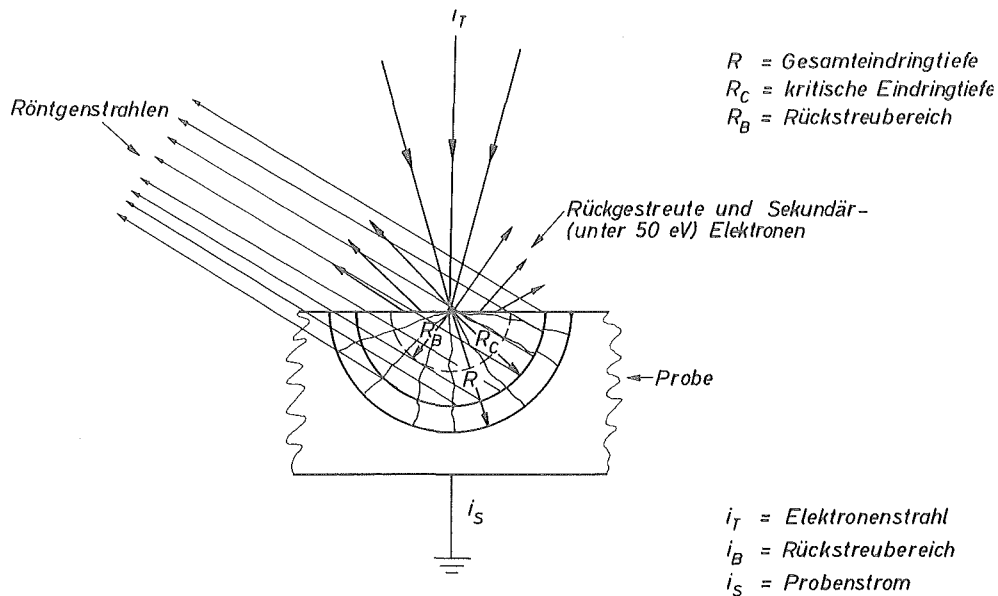


Abb. 56. Elektronen-Wechselwirkung bei massivem Probekörper

Tastet man mit dem Elektronenbrennpunkt die Probe längs einer Linie ab, erhält man bei diesem sogen. Linescanning den Konzentrationsverlauf der Elemente längs dieser Linie. Bei kleineren Konzentrationen ist ein schrittweises Abtasten (stepscanning) vorteilhafter, da dann eine Integration der Röntgenimpulse über längere Zeitintervalle erfolgen kann.

Durch geeignete Ablenkvorrichtung können größere Probengebiete (maximal $0,5 \times 0,5$ mm) mit dem Elektronenstrahl abgerastert werden. Werden dabei die elektronisch verstärkten Impulse sowohl der charakteristischen Röntgenstrahlen als auch der absorbierten und rückgestrahlten Elektronen auf einen Oszillographen gegeben, so erhält man, wie bereits betont, eine rasche, qualitative Übersicht über Einzelheiten der Elementverteilung bzw. von der Rauigkeit an der Probenoberfläche. Gleichzeitig kann man mit einem Lichtmikroskop diese elektronischen Bilder mit dem optischen Bild vergleichen. Bei der Auswahl einer Mikrosonde sind eine Reihe wesentlicher physikalischer Gesichtspunkte zu berücksichtigen. So ist es für quantitative Analysen kleiner Stoffmengen erforderlich, daß die Röntgenspektrometer vollfokussierend sind, d.h. der Auftreffpunkt des Elektronenstrahles auf der Probenoberfläche (Ausgangspunkt der Röntgenstrahlen), der Analysatorkristall (gebogener Kristall) und das Eintrittsfenster des verwendeten Proportionalzählers müssen ständig auf einem Rowland-Kreis liegen. Eine Mosaikstruktur der Analysatoren und das Eindringen der Röntgenstrahlen in den Kristall können trotzdem Defokussierungen verursachen, die das Auflösungsvermögen der Apparatur und die Intensität der Linien nachteilig beeinflussen. Letztere hängt bei konstantem Abgriffwinkel und konstanter Probendicke noch von der Größe der Kristalloberfläche, der des Zählrohereintrittsfensters und dem Abstand des Detektors vom Ausgangspunkt der Strahlung ab.

Die Linienintensität als Funktion des Abgriffwinkels und der Dichte der Probe wird durch

$$I = \frac{\mu}{\rho} \cdot \csc \psi \quad (6;1)$$

beschrieben, woraus hervorgeht, daß neben der Optimierung aller in Frage kommenden Daten ein hoher Abgriffwinkel anzustreben ist.

(s. Tabelle 16)

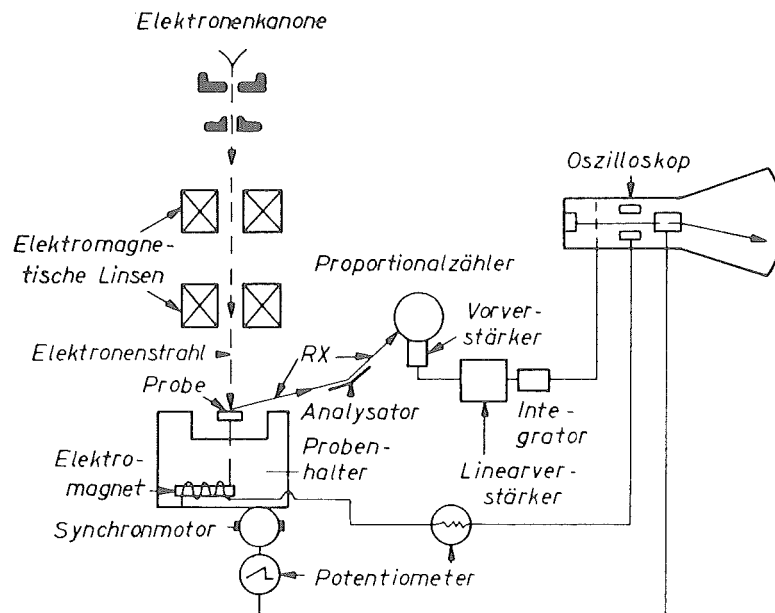


Abb. 57. Schematische Darstellung eines Mikroanalysators mit Abstrasterapparat

6.2 Materialuntersuchungen mit einer Elektronenstrahlmikrosonde

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit verschiedener Mikrosondentypen wurden einige Geräte getestet. Als Beispiel werden Ergebnisse diskutiert, die bei der Untersuchung von unterschiedlichem Probenmaterial mit der JEOL-Sonde erhalten wurden. Bei den Proben handelte es sich vorwiegend um Kernbrennstoffe, wie die Zusammenstellung in Tabelle 17 zeigt.

Tabelle 17

- 1.) UC - C Duplex coated particles
- 2.) UC - C-SiC Triplex coated particles
- 3.) $\text{UO}_2 + 1 \text{ }^{\text{W/o}} \text{ Mo}$
- 4.) $\text{UO}_2 + 0,6 \text{ }^{\text{W/o}} \text{ Ru}$
- 5.) Zircaloy - 2
- 6.) $\text{ThO}_2 + 2,5 \text{ }^{\text{W/o}} \text{ UO}_2$
- 7.) Barium - Titanat

Tabelle 16 : Technische Daten verschiedener Elektronenmikrosonden

Firma	Cambridge	JEOL	ARL	CAMECA
Hersteller-land	England	Japan	USA	Frankreich
Geräte-Typ	MARK II A	JXA-3A	EMX	Ms 46
Anzahl der Röntgen-Spektrometer	2	2	3	4
Abgriffwinkel	18°	15°	52,5°	20°
csc ψ	3,24	3,86	1,26	2,925
Spektrometer-Typ	halbfokussierend	vollfokussierend	fokussierend	vollfokussierend
Kristalle	LiF, Gips	LiF, SiO ₂ , Glimmer ²	LiF, SiO ₂ , NaCl, EDT ² , ADP, Glimmer	SiO ₂ , Glimmer, Gips
Wellenlängenbereich [Å]	0,7-10	0,77 - 12,7	0,36 - 18,7	0,922 - 10,55
Auflösungsvermögen	10 ⁻³	1 - 5 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻³
Detektoren für die Röntgenfluoreszenzstrahlung	Durchflußzähler	Durchflußzähler Szintillationszähler	Durchflußzähler Multitron Proportionalzähler	Durchflußzähler Proportionalzähler
Gesamtanzahl der Detektoren	2 für Röntgenstrahlung 1 für reflektierte Elektronen	2 für R-Strahlen 2 für reflektierte Elektronen	3 für R-Strahlen 1 für reflektierte Elektronen	4 für R-Strahlen 2 Anschlußmöglichkeiten für reflektierte Elektronen vorgesehen
Sondenstrom [A]	10 ⁻⁶ - 2,5 · 10 ⁻⁴	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁵	0 - 10 ⁻⁵	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁶
Beschl. Spannung [KV]	10 - 50	10 - 50	0 - 50	2 - 40
Brennpunkt-Ø [µ]	0,2 - 10	1	0,3 - 300	0,2 - 300
Auflösungsvermögen [µ]	1	1	1	1
Maximale Vergrößerung des Röntgenbildes	3000 x	1200 x	4 · 1780 x	1700 x
Abbildung der absorbierten Elektronen	nein	ja	ja	ja
Gleichzeitige mikroskopische Beobachtungsmöglichkeit	nein	weniger gut	gut	gut
Anzahl der Prob. halt.f. 1 Zoll-Proben	1	1	8	2
Anzahl der Standardpräparathalter	13	23	zahlreiche	zahlreiche
Möglichkeit für Step-Scanning	nein	nein	ja	möglich

6.21

Rasteraufnahmen und Empfindlichkeitsmessungen

In den Abb. 58 bis 60 sind die photographisch registrierten Ergebnisse der Elektronenstreustrahlung (Reflektierte Elektronen) bzw. des Probenstromes (Absorbierte Elektronen), der emittierten Röntgenfluoreszenzstrahlung, sowie die lichtmikroskopischen Aufnahmen der untersuchten Proben zusammengestellt. Aus Gründen der besseren Übersicht wurden die erforderlichen Arbeitsbedingungen, wie z.B. verwendete Anregungsspannung, Röntgenfluoreszenzlinien etc. in die Abbildungen eingetragen.

Wie man sieht, sind sowohl die Qualität als auch die qualitative Aussage der Abbildungen zufriedenstellend. So lassen sich z.B. bei den coated particles (Abb. 58) sehr gut die einzelnen Zonen erkennen. Von Vorteil ist das bei dieser Sonde eingebaute Stereomonitorsystem. Hiermit werden die von der Probenfläche reflektierten Elektronen von zwei 180° zueinander angeordneten Detektoren registriert. Dabei können die Zähler entweder einzeln oder zusammen-additiv bzw. subtraktiv-geschaltet werden, so daß man neben der Aufnahme der Elementverteilung (A + B Schaltung) eine Topographie der Oberfläche (A-B Schaltung) machen kann, da bei unterschiedlicher Oberflächenstruktur die beiden Detektoren verschieden viel reflektierte Elektronen treffen.

Die entsprechenden Aufnahmen in Abb. 58 weisen auf einen deutlichen Unterschied in der Topographie hin. Während die Oberfläche des angeschliffenen Duplex coated particle (Urancarbidgebiet) völlig plan erscheint, sind in der Brennstoffzone des Triplex coated particle einwandfrei Unebenheiten zu beobachten. Auch in der Urancarbid-Partikelform unterscheiden sich die beiden Varianten sehr stark.

Bei Betrachtung der Röntgenbilder von $UL\bar{\alpha}$ bzw. $Si K\bar{\alpha}$ fällt auf, daß auch außerhalb der UC_2 - bzw. SiC -Zone z.T. (s. $Si K\bar{\alpha}$ -Aufnahme) beachtliche Strahlung vorhanden war. Die Frage, ob es sich hierbei um echte $Si K\bar{\alpha}$ bzw. $UL\bar{\alpha}$ -Strahlung handelt oder ob die normale Untergrundintensität bereits so hoch ist, läßt sich aus den photographischen Aufnahmen nicht klären. Hierzu wäre ein stepscanning mit Impulshöhenanalyse erforderlich, das zu quantitativen Ergebnissen führt.

In Abb. 59 sind die Untersuchungsergebnisse von zwei Cermet-Proben

No. 3) $UO_2 + 1,0 \text{ W/o Mo}$ und No. 4) $UO_2 + 0,6 \text{ W/o Ru}$ zusammengestellt. Hier zeigt es sich, daß die in der jeweiligen lichtmikroskopischen Abbildung vorhandenen weißen Flächen auf Konzentrationsanhäufung von Mo in Probe 3 bzw. Ru in Probe 4 verursacht werden.

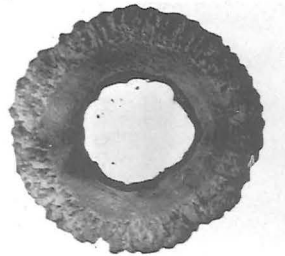
Dabei läßt sich diese Inhomogenität, die durch die Röntgen-Aufnahmen bestätigt wird, auf sämtlichen reflektierten- und absorbierten Elektronen-Bildern erkennen.

Bei den Fluoreszenzaufnahmen fällt auf, daß die Röntgen-Intensität in der Mitte stärker als in den Randzonen ist. Das ist darauf zurückzuführen, daß bei der verwendeten Anordnung eine Vollfokussierung der Spektrometer nicht gewährleistet ist. An dieser Stelle sei noch auf eine Bezeichnung auf einigen Bildern mit Pfeilen hingewiesen. Diese Pfeile zeigen das Probengebiet und die Richtung in der das Line-scanning durchgeführt wurde.

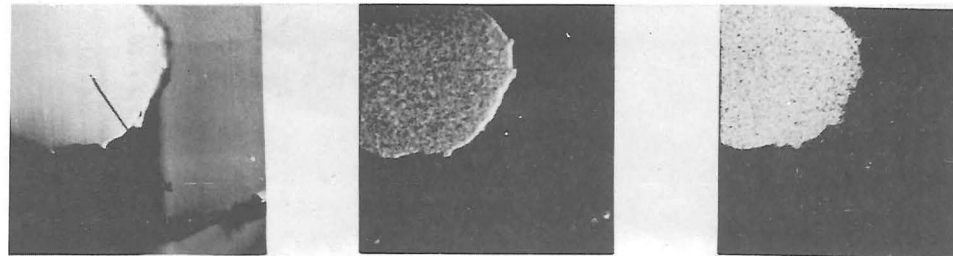
Abb. 60 zeigt das Mikrosonden-Ergebnis einer Sauerstoffkorrosion an einer Zircaloy-2-Probe. Während auf den Photographien die üblichen Aufnahmen (Absorbierte Elektronen u. Röntgen-Verteilung) zu sehen sind, wird aus dem Ergebnis des Line-scannings die quantitative Verteilung der Elemente Zirkon und Zinn entlang der untersuchten Linie sichtbar. Wie man sieht, nimmt die Zr-Konzentration von der Mitte der Probe ausgehend (nicht korrodierter Bereich) in Richtung Randzone (oxidischer Bereich) deutlich ab. Die Sn-Konzentration bleibt hingegen über den gesamten untersuchten Bereich konstant, sieht man von einem Konzentrationspeak in der Probenmitte ab, d.h. daß in der Korrosionsschicht das Verhältnis Sn : Zr größer ist als in der ursprünglichen Probe. Deutlich wird aus dem Line-scanning außerdem, daß sich in der Legierung auch Risse oder Löcher befinden (gleichzeitiges Absinken der Zr- und Sn-Konzentration).

Wie sich bereits bei der Diskussion der qualitativen Röntgen-Ergebnisse der Proben No. 1 u. 2 (Abb. 58) ergab, ist die Frage nach dem Linie : Untergrund-Verhältnis wichtig. Für das quantitative Arbeiten ist natürlich die genaue Kenntnis dieser Daten Voraussetzung. Auch zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit einer Sonde ist das L/U -Verhältnis unerlässlich, vor allem als Funktion der Anregungsparameter (wie z.B. Anregungsspannung, Elektronenstrom), der Verteilung und Massenzahl der in der Probe vorhandenen Elemente (Absorption, Einfluß dritter Partner), sowie der Registrierung der emittierten Fluoreszenzstrahlung (verwendete Linien, Kristalle, Detektoren). Es wurde deshalb bei mehreren Linien verschiedener Proben das L/U -Verhältnis bestimmt. Die entsprechenden Ergebnisse sowie die verwendeten Arbeitsbedingungen sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

1) Duplex coated particle



Lichtmikroskopische Aufnahme
Vergr. 140 : 1



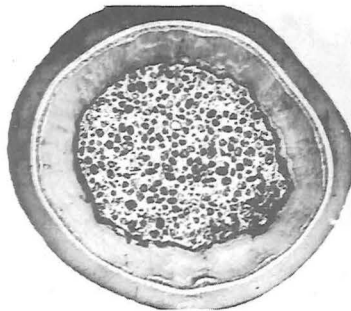
330 μ x 330 μ
(A-B) Topographie

(A+B) Elementverteilung

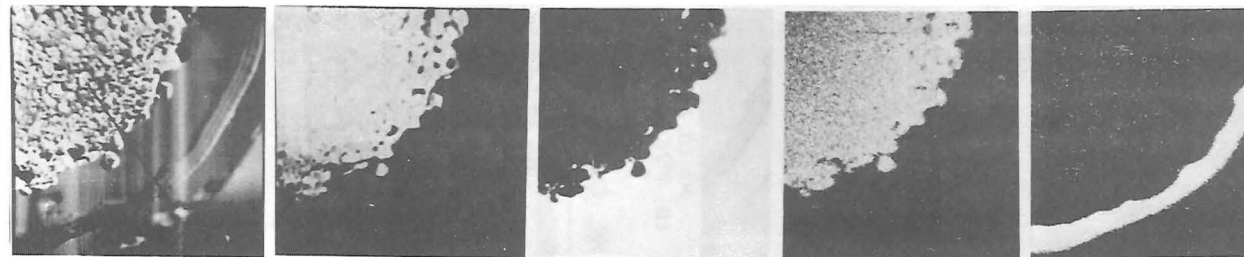
U L α (35 kV, 0,30 μ A)
L α , 26° 08'; Sz.Z.; LiF

Reflektierte Elektronen

2) Triplex coated particle



Lichtmikroskopische Aufnahme
Vergr 140 : 1



A-B

(negativ)

(positiv)

U L α (35 kV, 0,30 μ A)
Sz.Z.; LiF

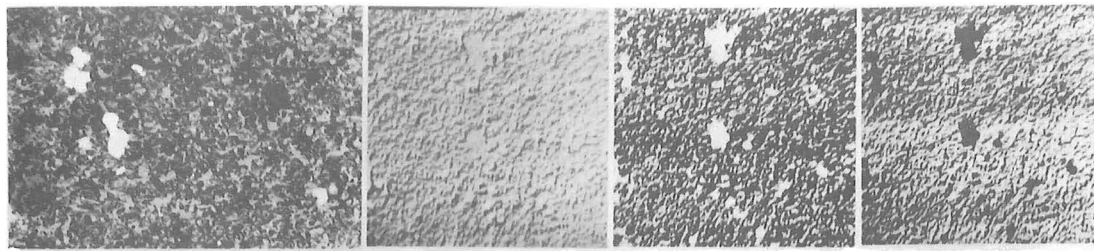
Si K α (35 kV, 0,51 μ A)
DFZ, KAP-Kristall

Reflektierte Elektronen

Absorbierte Elektronen

Abb. 58. Scanning-Aufnahmen von "coated particles"

3) $UO_2 + 1,0 \text{ W\% Mo}$

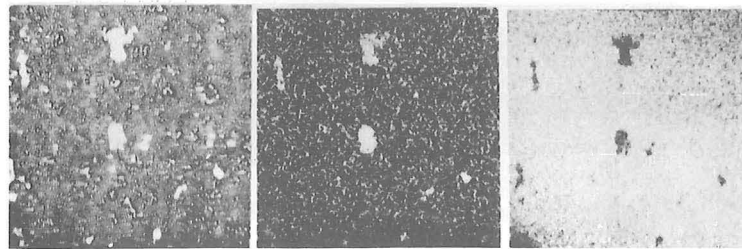


Lichtmikroskopische Aufnahme
Vergr. 500:1

330 μ x 330 μ
(A-B) Topographie

Mo (hell)
(A+B) Elementverteilung
Reflektierte Elektronen

Mo (dunkel)

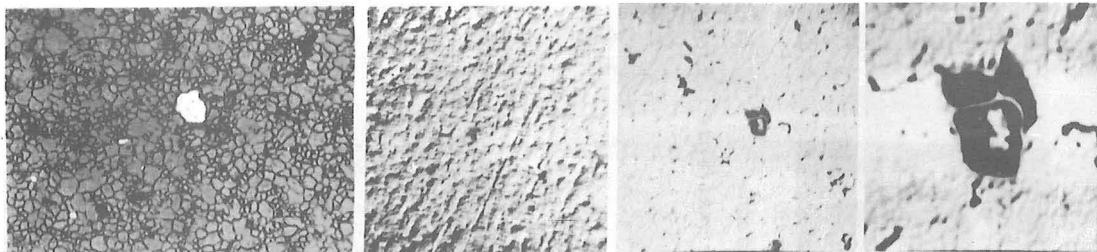


Mo (hell)
Absorbierte Elektronen

Mo $L\alpha$ 1.0. (35 kV)
 $L\alpha_1$ 31°26'; DFZ; Glimmer

U $L\alpha$ 1.0. (35 kV)
 $L\alpha_1$ 26°08'; Sz.Z; LiF

4) $UO_2 + 0,6 \text{ W\% Ru}$

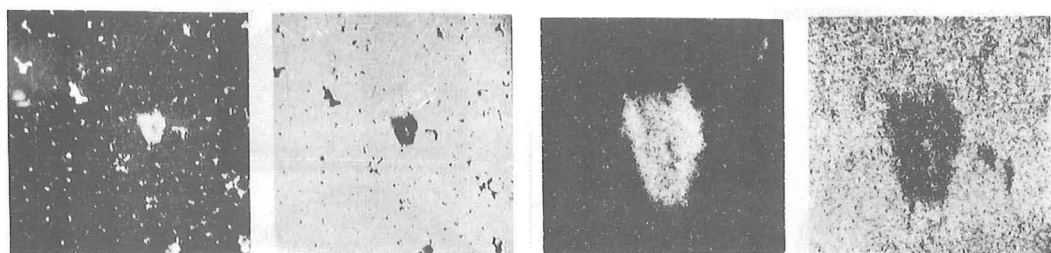


Lichtmikroskopische Aufnahme
Vergr. 500:1

330 μ x 330 μ
(A-B)

330 μ x 330 μ
(A+B) Ru (dunkel)
Reflektierte Elektronen

80 μ x 80 μ
(A+B)



Ru (hell)

330 μ x 330 μ

Absorbierte Elektronen

Ru (dunkel)

80 μ x 80 μ
Ru $L\alpha$ 1.0. (35 kV)

$L\alpha_1$ 28°06'; DFZ; Glimmer

80 μ x 80 μ
U $M\alpha$ 1.0. (35 kV)

$M\alpha_1$ 22°36'; DFZ; Glimmer

Abb. 59. Scanning-Aufnahmen von UO_2 -Cermets

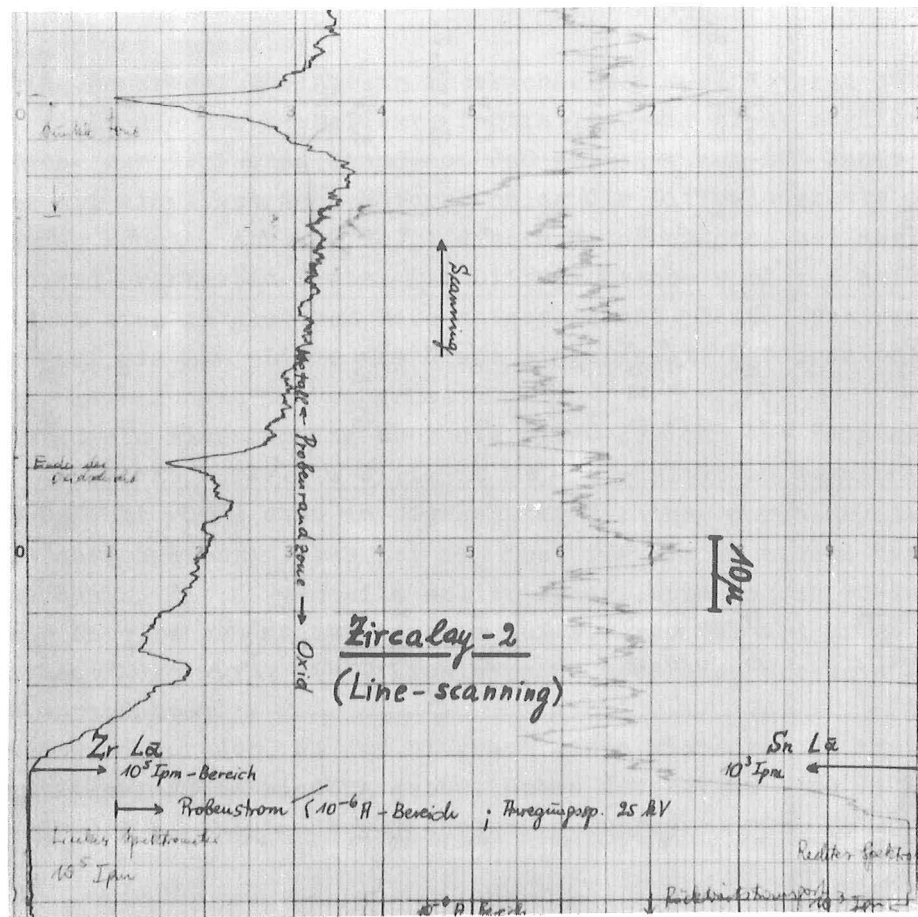
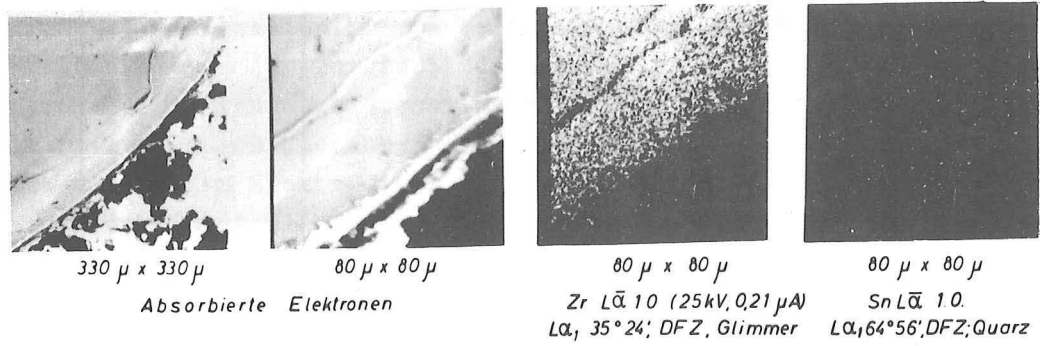
5) Zircaloy - 2Abb. 60. Untersuchung einer O₂ - korrodierten Zircaloy-2 Probe

Tabelle 18 Untersuchungsergebnisse von Kernbrennstoffen mit der Mikrosonde

Probenbezeichnung	Anregungs- spannung [kV]	Elektronen- strom [μ A]	Linie (Element)	Unter- grund	Kristall Detektor	Impuls- höhenana- lyse Kanalbrei- te [Volt]	Fluoreszenzinten- sität		Verhältnis I Linie/ I Unter- grund
							Linie [I _{pm}]	Unter- grund [I _{pm}]	
No. 1. Duplex coated particle	35	0,32	U L α_1	+ 1°	LiF Szint.Z.	5 V	420790	18173	23,2
	50	0,38	U L α_1	"	"	5 V	1300600	52296	24,9
	35	0,32	U M α_1	"	Glimmer Durchfl. Z.	5 V	270613	17916	15,1
No. 2. Triplex coated particle	35	0,34	U L α_1	"	LiF Szint.Z.	5 V	318781	24554	13,0
	35	0,034	"	"	"	5 V	30992	2714	11,4
	35	0,51	Si K α	"	KAP Durchfl. Z.		1113122	1060	1050
	35	0,076	"	"	"	5 V	87658	125	701
No. 3. UO ₂ + 1 W/o Mo	35	0,31	U L α_1	"	LiF Szint.Z.	5 V	370713	26647	13,9
	35	0,31	Mo L α_1	"	Glimmer Durchfl.Z.	2 V	9191	8647	1,06
No. 6. ThO ₂ + 2,5 W/o UO ₂	35	-	U L α_1	"	LiF Szint.Z.	-	7460	4282	1,74
	35	-	Th M α_1	"	Glimmer Durchfl.Z.	-	104482	8420	12,4

Linescannings mit Elementanalysen

Die Linescanning-Versuche geben einen Aufschluß darüber, ob die Oberflächenstruktur sich störend bei quantitativen Analysen bemerkbar macht. Man braucht dazu nur die beiden Spektrometer, die etwa um 180° gegeneinander versetzt sind, auf die Röntgenlinien des gleichen Elementes einzustellen. Der automatische Probenvorschub verläuft unter einem Winkel von 45° zur verbindenden Spektrometerachse. Das Schreiberdiagramm der Strahlungsintensität von einem Linescanning wird unsymmetrisch, wenn durch Unebenheiten die Röntgenfluoreszenz-Strahlung nach einem der beiden Spektrometer hin abgeschattet wird. Abb. 61 zeigt dies an der Randschicht bei einem Duplex-coated particle. Zwischen dem UC und dem pyrolytischen Graphit war eine Unebenheit von etwa 10μ vorhanden. Wie die Ergebnisse des Linescannings (Abb. 61) zeigen, beeinflussen diese geringen Unterschiede in der Oberflächenstruktur den Intensitätsverlauf der Fluoreszenzlinien deutlich. Hierbei macht sich der niedrige Abgriffwinkel der Spektrometer von nur 15° bei dieser Sonde störend bemerkbar.

Das Scanning senkrecht zur Spektrometerachse mit zwei Motoren durchzuführen, damit die Struktureffekte fortfallen, war nicht möglich, da nur ein Motor zur Verfügung stand, so daß entweder nur mit Handvorschub oder mit einem schrägen Motorscanning die Diffusionskante abgetastet werden konnte. Abb. 62 zeigt dieses Motorscanning bei der Triplex-coated-Urankarbid-Probe. Die Diffusionszone wird von beiden Spektrometern etwa in gleichem Maße aufgezeichnet. Beide Spektrometer wurden auf die $L\alpha$ -Linie des Urans eingestellt. Der Urankarbidkern zeigt Schwankungen im Urangehalt.

Abb. 63 zeigt ein Linescanning über die SiC-C-Schicht des Triplex-coated particle. Es wurde die Silizium $K\alpha$ -Intensität aufgezeichnet. Die SiC-C-Schicht wurde dann in umgekehrter Richtung durch Umpolen des Motors zurückgefahren. Das ist ein Test für die Präzision der Vorschubmechanik. Die Kurventeile sollen spiegelsymmetrisch zueinander liegen. Entsprechendes ist bereits auf Abb. 61 bei dem Uran-Scanning zu sehen. Dort wurde die Diffusionszone ebenfalls vorwärts und rückwärts durchfahren.

Schließlich wird auf Abb. 64 das Diagramm eines Elementscannings bei der Bariumtitanat-Probe wiedergegeben. Neben den Barium- und Titanlinien wurde die $K\alpha$ -Linie des Strontiums gefunden.

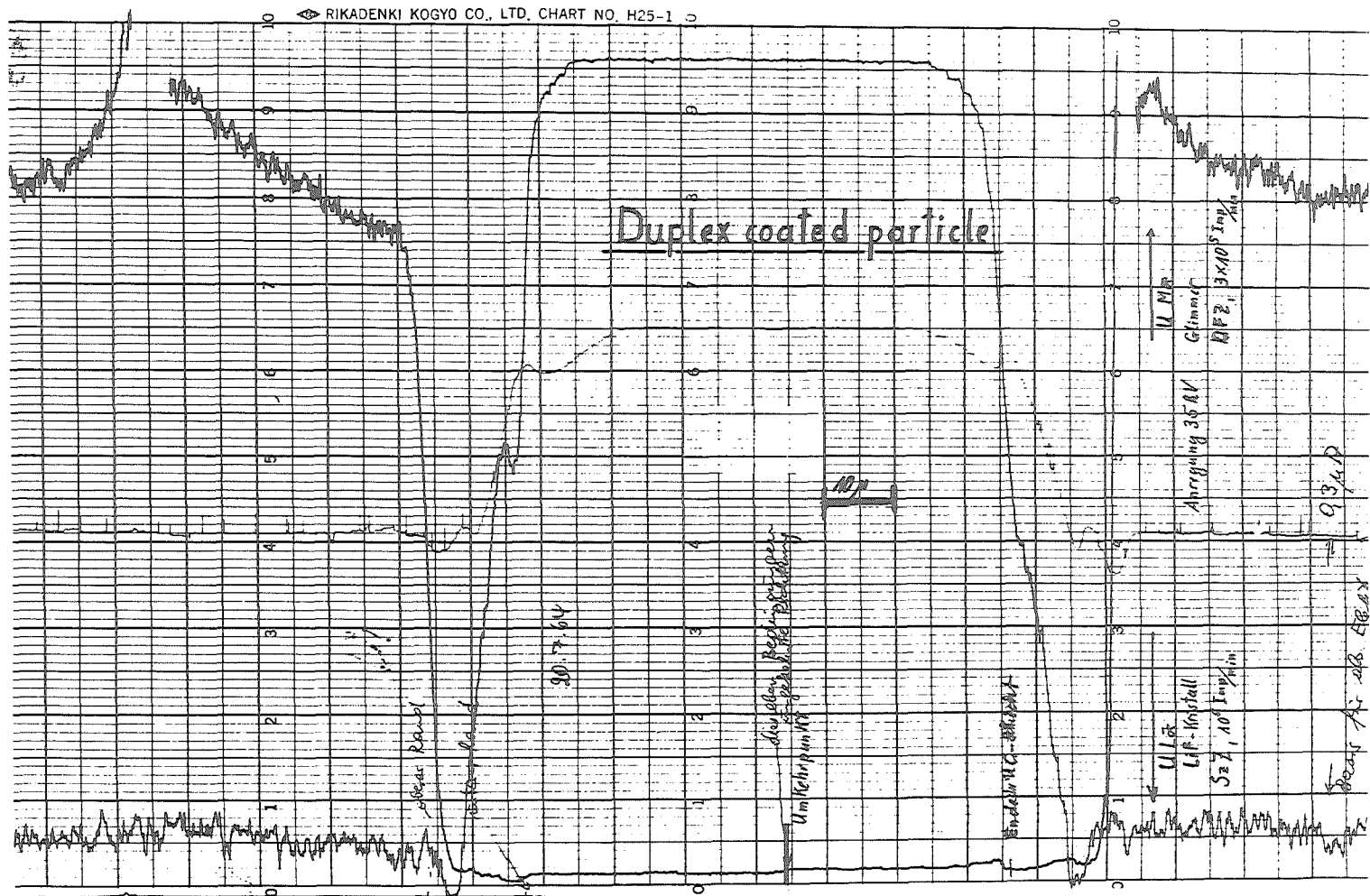


Abb. 61. Linescanning-Aufnahme eines "Duplex coated particle"

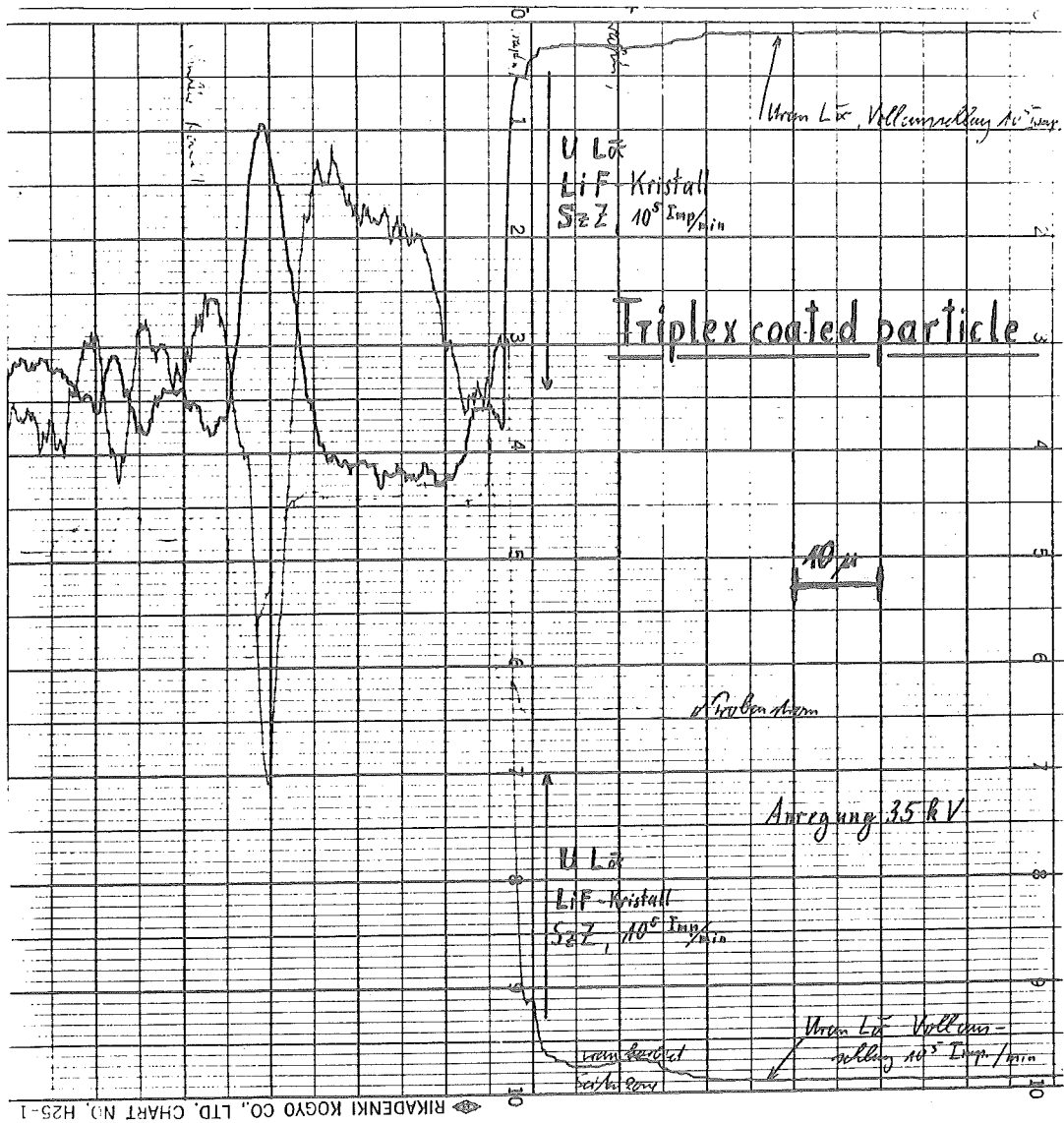


Abb. 62. Linescanning-Aufnahme eines "Triplex coated particle"

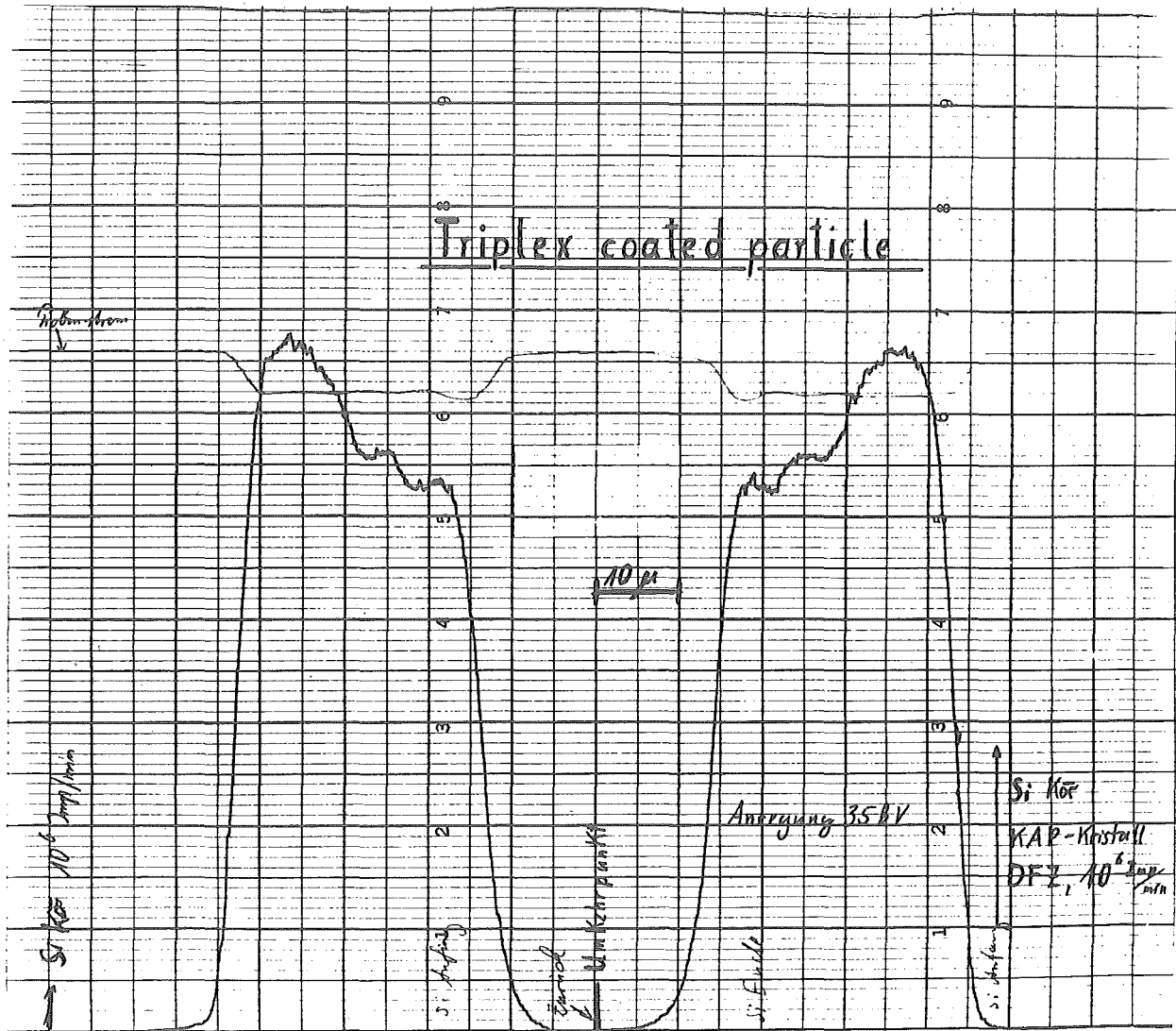


Abb. 63. Linescanning-Aufnahme eines "Triplex coated particle"

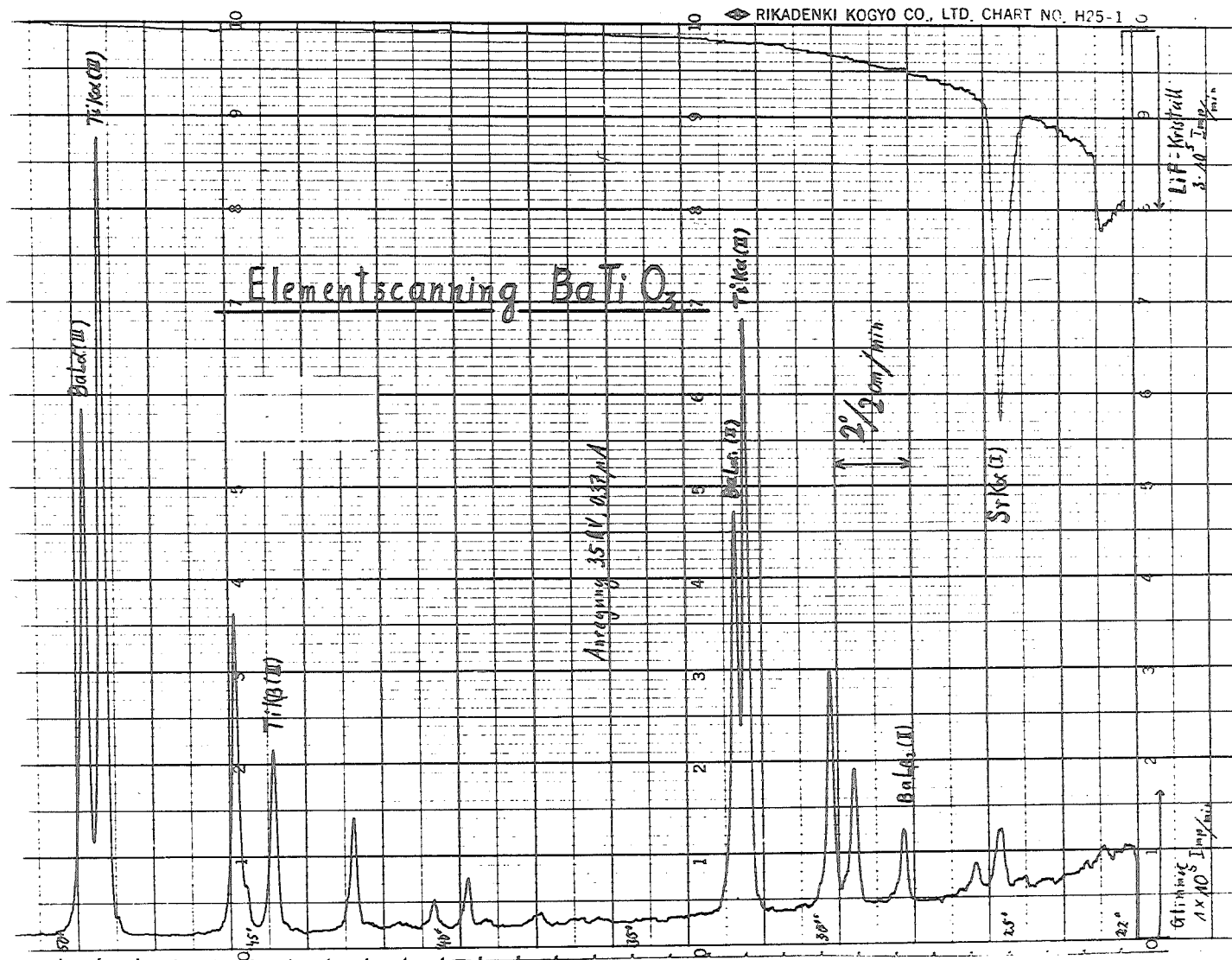


Abb. 64. Elementscanning einer Barium-Titanat Probe

7. ZUSAMMENFASSUNG

- 7.1 Der Sauerstoff spielt als störendes Begleitelement im Stahl eine wichtige Rolle.

Die herkömmlichen Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in Stahl (Vakuumschmelzverfahren, Argon-Trägergasverfahren und Isolierungsverfahren) liefern Ergebnisse, die von der Bindungsform des Sauerstoffs beeinflusst werden können. Es wurde daher das Aktivierungsverfahren erprobt.

Nach umfangreichem Literaturstudium wurde die Kernreaktion $O^{16}(n,p)N^{16}$ zur Bestimmung des Sauerstoffs herangezogen. Die Erzeugung der erforderlichen 14,5 MeV-Neutronen erfolgte in einem Kaskaden-Generator auf der Grundlage von Cockcroft und Walton. Das N^{16} -Nuklid ließ sich infolge seiner hochenergetischen γ -Quanten störungsfrei bestimmen. Außerdem bietet die kurze Halbwertszeit von 7,37 s den Vorteil, daß bereits bei einer Aktivierungsdauer von 1 min bei Sauerstoff Sättigungsaktivität erreicht ist und dadurch keine langlebigen Fremdisotope erzeugt werden. Durch die Verwendung großer Probenkörper werden Fehler durch Sauerstoffinhomogenitäten weitgehend ausgeschaltet. Wie Versuche zeigten, besteht einwandfreie Linearität zwischen Sättigungsaktivität und Sauerstoffgehalt sowohl bei Fe/Fe_2O_3 -Preßlingen als auch bei sämtlichen untersuchten Stählen. Der Zusatz von verschiedenen Legierungspartnern (z.B. Aluminium, Chrom, Nickel, Titan usw.) ist ohne störenden Einfluß. Die Nachweisempfindlichkeit des Aktivierungsverfahrens ist mit etwa 10 ppm für sämtliche im Stahl interessierenden Sauerstoffgehalte ausreichend. Die Zeitdauer für eine vollständige Einzelbestimmung betrug unter den vorliegenden Versuchsbedingungen etwa 2 1/2 min. Sie läßt sich durch einen selbsttätigen Probentransport noch verringern.

Die Fehlerrechnung ergab, daß die Aktivierungsanalyse den herkömmlichen Verfahren zumindest gleichwertig ist; sie kann durch Änderung der Versuchsanordnung weiter verbessert werden.

- 7.2 Kernbrennstoffe auf Urancarbid-Grundlage sind für Hochtemperaturreaktoren interessant. Die Verwendbarkeit dieser keramischen Materialien als Brennelemente hängt u.a. von ihrem Sauerstoffgehalt ab, der ihre Verträglichkeit mit dem Hüllmaterial und ihre Phasenstabilität empfindlich beeinflusst.

Es wurden daher vergleichbare Versuche über die Bestimmung von Sauerstoff in Urancarbiden nach den Heißeextraktionsmethoden sowohl unter Vakuum als auch mit Hilfe des Trägergasverfahrens durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß für unsere Zwecke das Vakuumschmelzverfahren der Trägergasmethode überlegen ist. Von den untersuchten Badmetallen Eisen, Kobalt und Nickel lieferte das Kobalt bei Temperaturen von 1900 und 2000°C die besten Ergebnisse. Das Analysengut wurde in Form von Stückchen in die Bäder gegeben. Die Verwendung von Pulvern war ungünstig; durch metallographische und autoradiographische Untersu -

chungen konnte das u.a. durch Graphitausscheidungen in den Bädern erklärt werden. Thermodynamische Abschätzungen stimmten mit den Experimenten überein.

- 7.3 Die Ergebnisse der quantitativen Spektralanalyse können bei Anregung im Kohlebogen durch thermochemische Reaktionen in den Elektroden empfindlich beeinflusst werden. Es wurden daher physikalisch-chemische Vorgänge in bor- und eisenhaltigen Graphitelektroden bei Lichtbogenanregung und ihr Einfluß auf spektrochemische Ergebnisse untersucht.

Die Versuche über das thermochemische Verhalten ergaben bei den borhaltigen Preßlingen, daß unabhängig von der chemischen Bindung der Borsubstanzen (5 W/o Borgehalt) und unabhängig vom Arbeitsgas in den heißen, brennflächennahen Teilen der anodisch geschalteten Preßlinge Borcarbid entstand. Na- und Ca-Verbindungen begünstigten die B_4C -Bildung. In den eisenhaltigen Elektroden hingegen konnte im oberen Bereich der Anodenpreßlinge (gesehen von der Brennfläche) nur metallisches Eisen nachgewiesen werden, während in Brennflächenabständen >10 mm nur noch Fe_3C vorlag. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte und deren Verteilung in den Elektroden erfolgte mit Hilfe der röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse, nachdem die Elektroden in Mikroschnitte zerlegt worden waren. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung und durchgeführter thermodynamischer Berechnungen ließen Aussagen über den Temperaturverlauf und die thermochemischen Reaktionsvorgänge in den Anodenpreßlingen zu.

Untersuchungen mit dem Fe^{59} -Nuklid sollten das Verdampfungsverhalten von Eisen aus Graphitanoden als Funktion von Gegenelektrodenform, Brennzeit, Arbeitsgasdynamik und Polung der markierten Elektroden klären. Dabei ergab sich, daß beträchtliche Mengen des anodisch verdampften Eisens auf der Gegenelektrode niedergeschlagen wurden, von wo sie teilweise durch kathodische Verdampfung erneut in die Anregungszone gelangten. Außerdem traten während der Bogenanregung Konzentrationsverschiebungen in den Anodenpreßlingen auf.

Meßergebnisse der Fe^{59} -Verteilung aus Versuchen mit borhaltigen Elektroden wiesen auf ein interessantes Temperaturverhalten von Borverbindungen in Graphitanoden beim Arbeiten im Lichtbogen hin. Das Bor wird während des Anregungsvorganges in Richtung Anodenbrennfläche, also in die heiße Zone transportiert, wie die spektrographische Borbestimmung an Anodenschnitten zeigte.

- 7.4 Ein besonderer Vorteil der Röntgenspektralanalyse ist, daß sie im Gegensatz zur optischen Spektroskopie in vielen Fällen ein zerstörungsfreies Arbeiten erlaubt und die Bestimmung auch hoher Gehalte ermöglicht. Oft sind quantitative Analysen über weite Konzentrationsbereiche erforderlich, jedoch infolge Selbstabsorption und Sekundäranregung im zu untersuchenden Probenmaterial nicht durchführbar. Es wurden deshalb Untersuchungen über Fehlermöglichkeiten und ihre Be-

seitigung bei der quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse von Cer und Titan in Cer-Titanaten durchgeführt. Am Beispiel dieser Substanzen ließ sich die Einsatzmöglichkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse gut demonstrieren, da beide Elemente chemisch schwer zu trennen sind und sich infolgedessen quantitativ nur schlecht bestimmen lassen. Durch theoretische und praktische Untersuchungsergebnisse an oxidischen Gemischen konnte gezeigt werden, daß eine quantitative Analyse der hochgesinterten Produkte über weite Konzentrationsbereiche wegen Interelementanregung nur über das Boraxaufschlußverfahren möglich ist. Wir legten deshalb besonderen Wert auf die Herstellung einwandfreier, stabiler Schmelzproben und entwickelten eine geeignete Gießform. Die Meßergebnisse wurden mit Hilfe der Fehlerrechnung eingehend diskutiert, wobei der Einfluß der Goniometerfehleinstellung besondere Berücksichtigung fand. Inzwischen konnte nachgewiesen werden, daß diese Methode sich ebenso gut zur quantitativen Analyse von Uran-Thorium-Mischoxiden eignet.

- 7.5 Die Elektronenstrahlmikrosonde eignet sich besonders zur Bestimmung der Elementverteilung in kleinen Bereichen. Die Einsatzmöglichkeit des Gerätes im Rahmen der Analyse von Kernbrennstoffen wurde durch die Bestimmung von Elementverteilungen in UO_2 -Cermets und sog. coated particles geprüft. Mit Hilfe des line- bzw. step-scannings konnte ferner versucht werden, über die Elementkonzentrationsgradienten Diffusionsvorgänge zu studieren.
- Wie die Ergebnisse zeigten, lassen sich nach diesem Verfahren beispielsweise für Kernbrennstoffe wichtige Aussagen sowohl über den Verlauf des Herstellungsprozesses (durch Elementanalyse im Bereich der Korngrenzen nach dem Sintervorgang) als auch über die wichtige Frage der Verträglichkeit zwischen Brennstoff- und Hüllmaterial (Betrachtung von Diffusionsvorgängen) machen. Wegen der Dichteschwankungen in Brennstoffmaterialien und der damit verbundenen Schwankungen der Massenabsorptionskoeffizienten für die Fluoreszenzstrahlung ist zum quantitativen Analysieren ein Mikroanalysator mit hohem Abgriffwinkel für die Röntgenstrahlung erforderlich.

8. LITERATURÜBERSICHT

1. v. Hevesy, G. u. H. Levi:
Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Math.-fys.
Medd. 14, No. 5 (1936)
2. v. Hevesy, G. u. H. Levi:
Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Math.-fys.
Medd. 15, No. 11 (1938)
3. Fermi, E., E. Amaldi, D.M. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segré:
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 146, 483 (1934)
4. Amaldi, E., O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti
u. E. Segré:
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 149, 522 (1935)
5. Hessenbruch, W. u. P. Oberhoffer:
Arch. Eisenhüttenwes. 1, 583 (1928)
6. Thanheiser, G. u. S. Brauns:
Arch. Eisenhüttenwes. 9, 435 (1936)
7. Abresch, K. u. H. Lemm:
Arch. Eisenhüttenwes. 30, 1 (1959)
8. Klinger, P. u. W. Koch:
Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf 1949
9. Koch, W. u. K. Abresch:
Stahl u. Eisen 81, 795 (1961)
10. Schenck, H. u. M.G. Froberg, K.G. Schmitz:
Stahl u. Eisen 83, 162 (1963)
11. Lange von Stocmeier, H.G.:
Arch. Eisenhüttenwes. 29, 95 (1958)
12. Lukaschewitsch-Duwanowa, Ju. T.:
Schlackeneinschlüsse in Eisen und Stahl, Berlin 1955
13. Pearce, M.L. u. C.R. Masson:
The Determination of Gases in Metals, 1960, p. 121
14. Piper, E., H. Hagedorn u. M. Fröhlich:
Arch. Eisenhüttenwes. 31, 577 (1960)
15. Klöcker, O.:
Diss., Techn. Hochsch. Aachen (1957)
16. Coleman, R.F. u. J.L. Perkin:
Analyst 84, 233 (1959)
17. Coleman, R.F. u. J.L. Perkin:
Analyst 85, 154 (1960)
18. Lbov, A.A. u. I.I. Naumova:
Atomnaja Energija 6, 468 (1959)
19. Mc Crary, J.M., I.L. Morgan, L.L. Braggerly:
Proceedings: Modern Trends in Activation Analysis,
International Conference, College Station, Texas,
15. - 16.12.1961, p. 24
20. Brown, J.R. u. G. Croall:
GKN-Report 668 (1962)
21. Coleman, R.F.:
Analyst 87, 590 (1962)
22. Dutina, D.:
KAPL - 2000 - 19, I 14 - I 21 (1962)
23. Steele, E.L. u. W.W. Meinke:
Analyt. Chemistry 34, 185 (1962)
24. Veal, D.J. u. C.F. Cook:
Analyt. Chemistry 34, 178 (1962)
25. Nickel, H., J. Rottmann, H.J. Stöcker u. A. Köster-Pflugmacher:
Diskussionstagung über Reaktorwerkstoffe, Deutsches Atom-
forum e.V., Stuttgart, 9. - 10.12.1963, Bericht Q

26. Nickel, H., J. Rottmann, H.J. Stöcker, A. Köster-Pflugmacher.
u. M.G. Froberg:
Arch. Eisenhüttenwes. 35, 637 (1964)
27. Stallwood, R.A., W.E. Mott u. D.T. Fanale:
Analyt. Chemistry 35, 6 (1963)
28. Aubouin, G., P. Guazzoni, I. Laverlochere:
Rapport CEA-2358 (1963)
29. Burns, F.:
Conf. - 313 - 11, 2nd National Meeting of the Society for
Applied Spectroscopy, San Diego, Calif., October 1963
30. Gilmore, J. T. u. D.E. Hull:
Analyt. Chemistry 35, 1623 (1963)
31. Lutz, G. u. K.E. Anderson:
ANL - 6725, 102 (1963)
32. Martin, T.C., S.C. Mathur u. I.L. Morgan:
Conf. - 313 - 2, National Meeting of the Society for
Applied Spectroscopy, San Diego, Calif., October 1963
Int. J. Appl. Radiation and Isotopes 15, 331 (1964)
33. Volborth, A. u. H.E. Bonta:
Analyt. Chemistry 35, 2203 (1963)
34. Fujii, I., K. Miyoshi, H. Muto u. Y. Maeda:
Toshiba Rev. (Intern. Edit.) 15, 132 (1963)
35. Fujii, I., H. Muto u. K. Miyoshi:
Bunseki Kagaku 13, 245 (1964)
36. Anders, O.U. u. D.W. Briden:
Analyt. Chemistry 36, 287 (1964)
37. Gray, A.L.:
Nucl. Eng. 9, 205 (1964)
38. Wing, J.:
Analyt. Chem. 36, 559 (1964)
39. Wiesner, L.:
Atomwirtschaft 5, 216 u. 267 (1960)
40. De Juren, J.A. u. R.W. Stooksberry:
Phys. Rev. 127, 1229 (1962)
41. Smales, A.A.:
Ann. Repts. Chem. Soc. 46, 280 (1949)
42. Osmund, R.G. u. A.A. Smales:
Anal. Chim. Acta 10, 117 (1954)
43. Born, H.J. u. N. Riehl:
Angew. Chemie 72, 559 (1960)
44. Born, H.J. u. P. Wilkniss:
Int. J. Appl. Radiation and Isotopes 10, 133 (1960)
45. Maddock, R.S. u. W.W. Meinke:
AECU - 4438 (1959)
46. Mayneord, W.V., J.H. Martin u. D.A. Layne:
Nature 164, 728 (1949)
47. Basile, R., J. Huré, P. Lévêque u. C. Schuhl:
Compt. rend. 239, 422 (1954)
48. Beard, D.B., R.G. Johnson u. W.G. Bradshaw:
Nucleonics 17, No. 7, S. 90 (1959)
49. Lévêque, P.:
LMSD 288231, 27 (1960)
50. Breger, A.K., B.F. Ormont u.a.:
Zurnal neorg. Chimii 2, 696 (1957)

51. Albert, P., C. Engelmann, S. May u. I. Petit:
Compt. rend. 254, 119 (1962)
52. Engelmann, C.:
Symposium on Radiochemical Methods in Analysis, Salzburg,
19. - 23.10.1964, Paper SM - 55/69
53. Lees, W.L.:
NMI 2071, 12 (1958)
54. Sué, P.:
Compt. rend. 242, 770 (1956)
55. Amiel, S. u. M. Peisach:
Analyt. Chemistry 34, 1305 (1962)
56. Rubin, S., T.O. Passel u. L.E. Bailey:
Analyt. Chemistry 29, 737 (1957)
57. Nozaki, T., S. Tanaka, M. Furukawa u. K. Saito:
Nature 190, 39 (1961)
58. Engelmann, C.:
Compt. rend. 258, 4279 (1964)
59. Saito, K., T. Nozaki, S. Tanaka, M. Furukawa u. H. Cheng:
Int. J. Appl. Radiation and Isotopes 14, 357 (1964)
60. Markowitz, S.S. u. J.D. Mahony :
Analyt. Chemistry 34, 329 (1962)
61. Demildt, A.C.:
Analyt. Chemistry 35, 1229 (1963)
62. Winchester, J.W. u. M.L. Bottino:
Analyt. Chemistry 33, 472 (1961)
63. Ajzenberg-Selove, F.A. u. T. Lauritzen:
Nuclear Phys. 11, 1 (1959)
64. Rochlin, R.S.:
Nucleonics 17, No. 1, S. 54 (1959)
65. Ajzenberg, F.A. u. T. Lauritzen:
Rev. Modern Phys. 27, 77 (1955)
66. Amiel, S., J. Gilat u. D. Sadeh:
(IAEC) IA - 775, 97 (1962)
67. Folgeström-Finemann, J., O. Holm-Hansen, B.M. Tolbert u. M. Calvin:
Int. J. Appl. Radiation and Isotopes 2, 280 (1957)
68. Fleckenstein, A., E. Gerlach, J. Janke u. P. Marmier:
Naturwissenschaften 46, 365 (1959)
69. Thompson, B.A.:
Analyt. Chemistry 33, 583 (1961)
70. Aumann, D.C. u. H.J. Born:
Symposium on Radiochemical Methods in Analysis, Salzburg,
19. - 23.10.1964, Paper SM - 55/38
71. Amsel, G. u. O. Smulkowski :
Compt. rend. 251, 950 (1960)
72. Sherr, R. u. J.J. Floyd:
Phys. Rev. 102, 242 (1956)
73. Amiel, S. u. M. Peisach:
(IAEC) IA - 691 (1962)
74. Amiel, S. u. M. Peisach:
Analyt. Chemistry 35, 323 (1963)
75. Alvarez, L.W.:
Phys. Rev. 75, 1127 (1949)
76. Goldstein, H.:
The Attenuation of Gamma Rays and Neutrons in Reactor Shields,
U.S. Government Printing Office, Washington D.C. p. 42 (1957)

77. Amiel, S. u. J. Gilat:
(IAEC) IA - 755 (1963)
78. Henderson, W.J. u. P.R. Tunnicliffe:
Nucl. Sci. Eng. 3, 145 (1958)
79. Faull, N.:
Brit. At. Energy Research Establ. Rept.
AERE - R/R - 1119 (1956)
80. Solberg, D.E., J.A. Wethington u. T.F. Parkinson:
Nature 197, 611 (1963)
81. Amiel, S. u. A. Nir:
Symposium on Radiochemical Methods in Analysis,
Salzburg, 19. - 23.10.1964, Paper SM - 55/25
82. Gilman, A.R. u. S. Isserow:
NMI 1234 (1960)
83. Albert, P.:
Proceedings: Modern Trends in Activation Analysis,
International Conference, College Station, Texas,
15. - 16.12.1961
84. Bate, L.C.:
Nucleonics 21, No. 7, S. 72 (1963)
85. Martin, H.G.
Phys. Rev. 93, 498 (1954)
86. Paul, E.B. u. R.L. Clarke:
Can. J. Phys. 31, 267 (1953)
87. Roys, P.A. u. K. Shure:
Nucl. Sci. Ing. 4, 536 (1958)
88. Hughes, D.J.:
Pile Neutron Research, Addison Wesley Publ. Co.,
Cambridge, 1953
89. Beaugé, R.:
Sections Efficaces pour les Detecteurs des Neutrons
par Activation (1963)
90. Marion, J.B.:
Nuclear data tables. National Academy of Sciences,
National Research Council, p. 107 (1960)
91. v. Hevesy, G. u. A. Paneth:
Z. anorg. Chemie 82, 323 (1913)
92. Miller, W.F. u. W.J. Snow:
Nucleonics 19, No. 11, S. 174 (1961)
93. Anders, O.U.:
Nucleonics 18, No. 11, S. 178 (1960)
94. Strominger, D., J.M. Hollander u. G.T. Seaborg:
Rev. Mod. Phys. 30, 585 (1958)
95. Stehn, J.F.:
Nucleonics 18, No. 11, S. 186 (1960)
96. Gillespie, A.S. jr. u. W.W. Hill:
Nucleonics 19, No. 11, S. 170 (1961)
97. Prud'homme, J.T.:
Texas Nuclear Corp., Neutron Generators, Austin,
Texas (1962)
98. Kaiser, H. u. H. Specker:
Z. anal. Chem. 149, 46 (1956)
99. Emrick, E.R., R.J. Jaworowski u. J.R. Potts:
PWAC - 367 (1962)
100. Colombo, A.:
EUR 204 i (1963)

101. Taylor, B.L. u. H.A. Prior:
AERE - R 4216 (1963)
102. Smith, M.E., J.M. Hansel, R.B. Johnson u. G.R. Waterburg:
Analyt. Chemistry 35, 1502 (1963)
103. Nickel, H., J. Rottmann, H.J. Stöcker u. A.Köster-Pflugmacher:
Z. anal. Chem. (im Druck)
104. Chubb, W. u. R.F. Dickerson:
Ceramic Bulletin 41, 564 (1962)
105. Leitnaker, J.M. u. W.G. Witteman:
J. chem. Physics 6, 1445 (1962)
106. Henney, J., D.T. Livey u. N.A. Hill:
AERE - R 4176 (1963)
107. Imoto, S., T. Sano, Y. Takada. K. Yamamoto, K. Watanabe,
T. Isoda u. H. Uchikoshi:
Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell,
5. - 7.11.1963, Paper A 10
108. Liebmann, B., L. Schäfer u. G. Spener:
IAEA-Conference on New Nuclear Materials Technology,
Prag, 1. - 5.7. 1963, Paper 34
109. Rand, M.H. u. O. Kubaschewski:
AERE - R 3487 (1960)
110. Sloman, H.A., C.A. Harvey u. O. Kubaschewski:
J. Inst. Metals 80, 391 (1951/52)
111. Briggs, G., J. Guha, J. Barta u. J. White:
Trans. Brit. Ceramic Soc. 62, 221 (1963)
112. Kraus, Th.:
Schweiz. Arch. angew. Techn. 28, 452 (1962)
113. Schenck, H., M.G. Froberg u. E. Steinmetz:
Kobalt Nr. 23, 74 (1964)
114. Smith, W.H.:
Analyt. Chemistry 27, 1636 (1955)
115. Ehrlich, G. u. K. Friedrich:
Neue Hütte 8, 27 (1963)
116. Kraus, Th., M.G. Froberg u. A. Gerhardt:
Arch. Eisenhüttenwes. 35, 39 (1964)
117. Nickel, H.:
Diss., Techn. Hochsch. Aachen (1959)
118. Boumans., P.W.J.M.:
Akad. Proefschrift, Univ. Amsterdam (1961)
119. Dickens, P. u. H. Bähr:
Arch. Eisenhüttenwes. 31, 135 (1960)
120. Leuchs, O.:
Spectrochim. Acta 4, 237 (1950)
121. Nickel, H. u. A. Pflugmacher:
Z. anal. Chem. 184, 161 (1961)
122. Schroll, E.:
Z. anal. Chem. 198, 40 (1963)
123. Nickel, H.:
Z. anal. Chem. 198, 55 (1963)
124. Nickel, H.:
Spectrochim. Acta (im Druck)
125. Fitzer, E., W. Gebauhr u. E. Nedopil:
Nukleonik 4, 1 (1962)
126. Strocchi, P.M., S. Noe u. P. Rebora:
Energia Nucleare 5, 815 (1958)
127. Schöntag, A.:
Mikrochim. Acta (Wien) 1955, 376

128. Hodgman, C.D., R.C. Weast u. S.M. Selby:
Handbook of Chemistry and Physics, 44. Edition
(1962 - 1963)
129. Kubaschewski, O. u. E.L.L. Evans:
Metallurgische Thermochemie, VEB-Verlag Technik,
Berlin(1959)
130. Elliott, J.F. u. M. Gleiser:
Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I, Addison-Wesley
Publ.Co., Inc. (1960)
131. Gmelin, K.:
Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 59 A II, 1357
132. Naeser G., W. Scholz u. N. Dautzenberg:
Arch. Eisenhüttenwes. 34, 27 (1963)
133. Brandenstein, M., J. Janda u. E. Schroll:
Mikrochim. Acta (Wien) 1960, 935
134. Shugar, D.:
Bull. Centre Phys. Nucl. Univ. Libre Bruxelles 1952, 34
135. Mitrović, M.:
Rec. Trav. Inst. Rech. Struct. Matière (Beograd) 2, 23
(1953)
136. Feldman, C. u. J.Y. Ellenburg:
Analyt. Chemistry 27, 1714 (1955)
137. Garton, F.W.J.:
Spectrochim. Acta 9, 297 (1957)
138. Golling, E.:
Nukleonik 1, 21 (1958)
139. Golling, E.:
Nukleonik 3, 233 (1961)
140. Wenzel, A.W. u. H.R. Mullin:
AEC-Report NBL-159, 18 (1960)
141. Gianni, F. u. F. Potenza:
Anal. chim. Acta (Amsterdam) 25, 90 (1961)
142. Held, S. u. S. Skalska:
PAN-Bericht No. 22/VIII (Polska Akademia Nauk).
143. Goleb, J.A., J.P. Faris u. B.H. Meng:
Appl. Spectroscopy 16, 9 (1962)
144. Rüßmann, H.H.:
Mittlg. a.d. Pf. d. Ringsdorff-Werke, Sonderdruck (1964)
145. Boumans, P.W.J.M.:
IX. Coll. Spectr. Intern., Lyon 1961, Bd. II, p. 84
(G.A.M.S. Paris 1963)
146. Vukanović, V.M.:
VIII. Coll. Spectr. Intern., Luzern, Verlag H.R. Sauer-
länder u. Co. Aarau (1959), p. 62
147. Golling, E.:
Spectrochim. Acta 11, 125 (1957)
148. Krempf, H.:
Z. anal. Chem. 198, 21 (1963)
149. Vallee, B.L. u. M.R. Baker:
J. Opt. Soc. Am. 46, 77 (1956)
150. Vallee, B.L. u. R.E. Thiers:
J. Opt. Soc. Am. 46, 83 (1956)
151. Thiers R.E. u. B.L. Vallee:
Spectrochim. Acta 11, 179 (1957)
152. Baker, M.R., S.J. Adelstein u. B.L. Vallee:
J. Opt. Soc. Am. 46, 138(1956)

153. Körber, F., W. Oelsen, H. Schottky u. H.J. Wiester:
Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff, Verlag Stahl-
eisen m.b.H., Düsseldorf (1949)
154. Darken, L.S. u. R.W. Gurry:
Physical Chemistry of Metals, Mc Graw-Hill Book Co.,
Inc. (1953)
155. Kraft G. u. J. Fischer:
Z. anal. Chem. 197, 217 (1963)
156. Beintema J. u. J. Kroonen:
Mikrochim. Acta (Wien) 1955, 345
157. Nickel, H.:
Spectrochim. Acta (im Druck)
158. Nickel, H.:
Z. anal. Chem. (im Druck)
159. Vainstein, E.E., L.I. Pavlenko u. Yu.I. Belyaev:
Radioisotopes in Scientific Research, Vol. II, p. 242
(1957/58), Proceedings of the First (UNESCO) International
Conference, Pergamon Press
160. Vainstein, E.E. u. Yu. I. Belyaev:
Zh. analit. Khim. 13, 388 (1958) u. Int.J. Appl. Radiation
and Isotopes 4, 179 (1959)
161. Belyaev, Yu.I., E.E. Vainstein u. V.V. Korolev:
Zh. analit. Khim. 14, 147 (1959)
162. Scribner, B.F. u. H.R. Mullin:
J. Opt. Soc. America 36, 357 (1946)
163. Nakajima, T. u. H. Kawaguchi:
Spectrochim. Acta 18, 1479 (1962)
164. Rüßmann, H.H.:
Mttl. a.d. Pf. d. Ringsdorff-Werke, Sonderheft (1958)
165. Harvey, C.H.:
Spectrochemical Procedures, Appl. Res. Lab. Glendale (1950)
166. Svejda, H.:
Österr. Chem. Ztg. 55, 117 (1954)
167. Moseley, H.:
Phil. Mag. 26, 1024 (1913)
168. Moseley H.:
Phil. Mag. 27, 703 (1914)
169. Nickel, H. u. H.J. Stöcker:
Z. anal. Chem. 206, 95 (1964)
170. Sacher, I.:
Anzeiger d. Österr. Akad. Wiss. 87, 233 (1950)
171. Gillam, E. u. H.T. Heal:
Brit. J. Appl. Phys. 3, 353 (1952)
172. Beattie, H.J. u. R.M. Brissey:
Analyt. Chemistry 26, 980 (1954)
173. Sherman, J.: ASTM Spec. Techn. Publ. No. 157, 27 (1954)
174. Sherman, J.: Spectrochim. Acta 7, 283 (1955)
175. Blochin, M.A.:
Physik der Röntgenstrahlen, Berlin (1957)
176. Brissey, R.M., H.A. Liebhafsky u. H.G. Pfeiffer: ASTM
Spec. Techn. Publ. No. 157, 43 (1957)
177. Campbell, W.J., H. F. Carl u. Ch.E. White:
Analyt. Chemistry 29, 1009 (1957)
178. Burnham, H.D., J. Hower u. L.C. Jones:
Analyt. Chemistry 29, 1827 (1957)
179. Sherman, J.:
Advances in X-Ray Analysis, p. 231 New York (1958)

180. Neff, H.:
Materialprüfung 1, 108 (1959)
181. Mitchell, B.J.:
Analyt. Chemistry 33, 917 (1961)
182. Seemann, H.J., G. Schmidt u. F. Stavenow:
Z. Naturforsch. 16a, 25 (1961)
183. Müller, R.:
Spectrochim. Acta 18, 123 (1962)
184. Müller, R.:
Spectrochim. Acta 18, 1515 (1962)
185. Kopineck, H.J.:
Arch. Eisenhüttenwes. 33, 327 (1962)
186. Lonsdale, K., C.H. Macgillavry u. G.D. Rieck:
International Tables for X-Ray Crystallography,
Vol. III Birmingham: Kynoch Press (1962)
187. Claisse, F.:
Veröffentlichung vom Kanadischen Ministerium für Gruben,
Quebec 1956, P.R. No. 327
188. Bruch, J.:
Arch. Eisenhüttenwes. 33, 5 (1962)
189. Doerffel, K.:
Z. anal. Chem. 185, 1 (1962)
190. Castaing, R. u. A. Guinier:
Proc. First Intern. Conf. on Electron-Microscopy, Delft,
1949, p. 60 (1950)
191. Castaing, R. U. A. Guinier:
Congr. intern. de Microscopie Electronique, Paris, 1950,
p. 391 (1952)
192. Castaing, R.:
Thesis, Univ. Paris, publ. O.N.E.R.A. No. 55
193. Castaing, R.:
Recherche aeronauti 23, 41 (1951)
194. Castaing, R.:
Natl. Bur. Standards (U.S.) Circ. 527, 305 (1954)
195. Castaing, R. u. A. Guinier:
Analyt. Chemistry 25, 724 (1953)
196. Rouberol, J.M., M. Tong, E. Weinryb u. J. Philibert:
Mem. Rev. Mét. L IX, 305 (1962)
197. Duncumb, P. u. D.A. Melford:
Proceedings: 2nd Symp. on X-Ray Microscopy and Mikroanalysis,
Stockholm, 1959, p. 358 (1960) Amsterdam (Elsevier)
198. Duncumb, P.:
ibid. p. 365
199. Mulvey, T.:
ibid, p. 372
200. Page, R.S. u. I.K. Openshaw:
ibid. p. 385
201. Birks, L. . u. E.J. Brooks:
J. Sci. Instruments 28, 709 (1957)
202. Birks, L.S.:
Electron Microprobe Microanalysis, Chemical Analysis,
Vol. 17, Interscience, New York (1963)
203. Wittry, D.B.:
Thesis, California Inst. of Techn. (1957)
204. Borvosky, I.B. u. N.P. Il'in:
Zavod. Lab. No. 10, 23, 1234 (1957)

205. Borvosky, I.B.:
Problemy Metallurgii, p. 135 (1953), Moskau
(Akad. Wiss. USSR)
206. Masuda, T., A. Onoguchi, R. Sakka u. S. Shirai:
Proceedings: 5 th Int. Congr. for Electron Microscopy,
Philadelphia (1962)
207. Shinoda, G.:
Proceedings: 3 rd Int. Symp. on X-Ray Optics and Mikro-
analysis, Stanford Univ. (1962)
208. Shirai, S. u. A. Onoguchi: ibid.
209. Kimoto, S. u. H. Hashimoto:
Pittsburgh Conf. on Analytical Chemistry, März 1964,
Vortrag No. 189
210. Heinrich, K.F.J.:
Bibliography on Electron Probe Microanalysis and Related
Subjects, du Pont de Nemours u. Co. Inc., Wilmington,
Delaware (1962)
211. Davidson, E., W.E. Fowler, H. Neuhaus u. W.G. Shequen:
ARL News Letter Vol. XVII, No. 1 (1964)

Frau Prof. Dr. A. Köster-Pflugmacher und Herrn Dr. Dr. H.J. Stöcker möchte ich an dieser Stelle für zahlreiche Diskussionen und Hinweise danken.

Meinen Mitarbeitern Fräulein J. Kühnen, Frau E. Popien und den Herrn J. Benemann, P. Hansen, Dipl. Phys. D. Lummerzheim, Dipl. Chem. A. Naoumidis, H. Riesel u. Dipl. Chem. J. Rottmann danke ich für ihre fleißige Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

